

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 21 ottobre 1906.

Fisica. — *L'isteresi magnetica del ferro per correnti di alta frequenza.* Nota preventiva del Corrispondente A. BATTELLI e di L. MAGRI.

1. Il metodo che più di ogni altro si presta per descrivere con sufficiente esattezza i cicli di magnetizzazione del ferro in campi molto rapidamente variabili, è certamente quello del tubo di Braun.

Già nella seduta della Società Italiana di Fisica tenuta il 7 settembre 1902, riferimmo ⁽¹⁾ i risultati di alcune esperienze tentate da noi in questo modo per il tracciamento delle curve di magnetizzazione del ferro sottoposto al campo di scariche oscillatorie.

Nel frattempo anche altri fisici si sono occupati dell'argomento che si presenta del più alto interesse.

Così il Varley ⁽²⁾, senza descrivere tutto il ciclo, eseguì alcune misure sulla magnetizzazione massima subita da fasci di fili di ferro posti in solenoidi attraversati da scariche elettriche. La disposizione da lui usata era la seguente.

Il circuito di scarica del condensatore era formato da tre rocchetti posti in serie. Due di questi rocchetti erano a lato di un tubo di Braun disposti in modo che, a seconda di come venivano stabilite le comunicazioni, la loro

⁽¹⁾ N. C. Verbalì della Società Italiana di Fisica, pag. CLXXVII, serie V, vol. II, 1902.

⁽²⁾ Ph. Mg. (6), v. 3, pag. 500, 1902.

azione sopra il fascio catodico potesse essere o nulla, o la somma delle azioni di ambedue. In questo ultimo caso la deviazione subita dal fascio catodico dava la misura della intensità massima del campo; collegando invece i due rocchetti in modo che la loro azione nel fascio catodico fosse nulla e introducendo in uno di essi il nucleo di fili di ferro, la deviazione della macchia fosforescente dava la misura del massimo momento magnetico acquistato dal ferro. Quando il nucleo non era introdotto in nessuno di questi due rocchetti, veniva posto nel terzo, e così la scarica del condensatore avveniva sempre nelle medesime condizioni,

Il Varley eseguì numerose esperienze, facendo variare la capacità del condensatore e l'autoinduzione del circuito mediante l'aggiunta di rocchetti sussidiari, in modo da ottenere variazioni del periodo di oscillazione del campo o della sua intensità, e trovò che la magnetizzazione nel ferro è tanto maggiore quanto più piccolo è il diametro del filo e quanto più piccola è la frequenza.

Il Corbino ⁽¹⁾ giovandosi delle correnti rapidamente oscillanti del Duddel, rese sinusoidali nel modo da lui indicato, fece descrivere al fascio catodico di un tubo di Braun le curve d'isteresi presentate dal ferro. Egli dispose due corti rocchettini (uno con molte spire, l'altro con poche spire) a lato del tubo di Braun e ad angolo retto tra di loro; quando questi rocchetti venivano attraversati dalla corrente alternata, i loro campi si componevano in modo da dar luogo ad uno spostamento rettilineo della macchia fosforescente; se nel rocchetto a poche spire veniva introdotto il ferro (in fili di 0,25 mm. di diametro), il fascio catodico descriveva il ciclo che poteva venire fotografato.

Dal confronto fra i cicli ottenuti a bassissima frequenza (4 alternanze per secondo), con quelli ottenuti con frequenze crescenti fino a 20000 alternanze per secondo, apparisce come l'area di isteresi aumenti col crescere della frequenza, per quanto da una certa frequenza in là, l'aumento progredisca meno rapidamente; mentre la permeabilità magnetica risente poco l'azione della frequenza. Il Corbino ritiene che le correnti di Foucault non abbiano nel suo caso una grande importanza.

In questi ultimi tempi il Madelung ⁽²⁾, in un suo studio sulla magnetizzazione con correnti rapidamente alternate e sul detector Marconi, ha osservato, giovandosi egli pure del tubo di Braun, diversi cicli di magnetizzazione con campi ottenuti da scariche talora oscillatorie e talora aperiodiche. Disgraziatamente, in seguito a ragionamenti in cui non lo possiamo seguire, non ha voluto mettere in conto o cercare di eliminare l'azione delle correnti di Foucault, nemmeno in via approssimata, così che non è possibile

(1) Atti della Ass. El. It. vol. 7, pag. 606, 1903.

(2) Ann. d. Phys. (5) vol. 17, pag. 861, 1905.

giovare per il caso nostro del materiale sperimentale da lui raccolto. L'unica cosa che si vede chiaramente dalle curve da lui disegnate, è che la magnetizzazione non è in fase con l'induzione, ma non si vede nulla riguardo alla permeabilità magnetica e all'isteresi del ferro.

Concludendo, dalle ricerche eseguite finora sulla magnetizzazione del ferro in campi così rapidamente variabili risulterebbe, secondo il Varley, un valore di μ molto minore che a bassa frequenza; secondo il Corbino invece un valore poco minore di quello che si ha con campi lentamente variabili. Dalle nostre misure del periodo di scarica ⁽¹⁾ peraltro apparirebbe come μ sia in maniera essenziale dipendente dalla intensità del campo più che dalla rapidità con cui questo varia, e come i valori che esso può raggiungere siano piuttosto quelli indicati dal Corbino che quelli indicati dal Varley.

2. Le esperienze che noi abbiamo da molto tempo istituito e grandemente variate, ci hanno condotto a risultati più sicuri e importanti. Li riferiamo qui brevemente.

Per il tracciamento delle curve di isteresi del ferro, abbiamo disposto:

- 1) Di un tubo di Braun.
- 2) Di una potente macchina elettrostatica per mettere in azione il tubo di Braun.
- 3) Di un alternatore capace di dare correnti di alta frequenza (10.000 alternanze per secondo) con una intensità ragguardevole.
- 4) Di un'ottima macchina fotografica per fissare stabilmente la immagine delle curve.

La macchina elettrostatica destinata ad alimentare il tubo di Braun fu costruita nel nostro laboratorio, ed è una grande macchina di Toepler a 52 dischi girevoli, del diametro ciascuno di 40 cm. La macchina può essere mossa con una velocità di quasi 20 giri al secondo ed è suscettibile di dare correnti costanti di qualche milliampère.

L'alternatore, del modello ideato dal Lamme ⁽²⁾, fu costruito dall'ing. Giorgio Santarelli di Firenze. È un ottimo apparecchio e può dare correnti a 110 volta, 8 e 10 ampère e 10000 alternanze per secondo.

Ecco come abbiamo disposte le cose per il tracciamento dei cicli di isteresi.

Il polo negativo della macchina a 52 dischi è unito al catodo del tubo di Braun, il positivo all'anodo e a terra. Perpendicolarmente all'asse del tubo di Braun abbiamo disposto quattro rocchetti R' R'' R''' R^{iv} collegati in serie tra loro; R' ed R''' sono disposti in modo che la loro azione deviatrice sul fascio catodico sia nulla, R^{iv} ed R'' sono invece collegati in ma-

⁽¹⁾ Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 397.

⁽²⁾ Trans. of Ann. Inst. of Elec. Eng. 21, pag. 405 (1904).

niera che la loro azione si sommi e la macchia catodica per una corrente alternata descriva un segmento rettilineo orizzontale. Facendo passare la corrente in tutti e quattro i rocchetti così collegati avremo dunque l'azione di R'' e di R^{IV} , ma se in R' metteremo il fascio di fili di ferro, noteremo subito il ciclo di magnetizzazione. Nelle fotografie che noi abbiamo ottenuto di questi cicli e che qui riportiamo, sulle ascisse abbiamo dunque l'induzione e sulle ordinate la magnetizzazione.

Per poter tracciare su di ogni fotografia gli assi coordinati abbiamo stabilito le comunicazioni, giovandoci di un commutatore a 6 bicchierini di mercurio, in modo da poter far passare la corrente solo in R' ed R''' oppure in tutti e quattro i rocchetti in serie.

Lasciando il ferro e facendo passare la corrente in tutti e quattro i rocchetti si aveva dunque il ciclo; escludendo i rocchetti R'' ed R^{IV} si aveva l'asse delle ordinate, togliendo il ferro e facendo passare la corrente in tutti e quattro i rocchetti, la macchia disegnava l'asse delle ascisse.

Infine di contro allo schermo fosforescente millimetrato del tubo ponemmo un'ottima macchina fotografica.

Il nostro scopo era quello di avere un confronto fra i cicli di isteresi ottenuti in questa maniera a bassa frequenza e i cicli ottenuti invece ad alta frequenza. Per ciò, oltre all'alternatore a cui abbiamo accennato, disponemmo anche di un alternatore ordinario a bassa frequenza capace di dare una corrente di una diecina di ampères efficaci con una differenza di potenziale di circa 40 volta.

Con lo stesso nucleo e nelle identiche condizioni di circuito, si fotografavano successivamente due cicli, uno ottenuto con correnti alternate di 10000 alternanze per secondo, l'altro con correnti alternate di 50 alternanze per secondo; un amperometro a filo caldo da noi appositamente costruito, ci misurava la intensità efficace, che noi mantenevamo la stessa in tutti e due i cicli tra i quali si voleva eseguire il confronto.

Un segnale elettrico comandato dall'alternatore a bassa frequenza, un altro segnale collegato con l'alternatore ad alta frequenza in modo che facesse un segno ad ogni giro di questo, ed infine un terzo segnale comandato da un pendolo che batteva il secondo, scrivevano sopra un rullo girante; in modo che potevamo avere una misura esatta del numero di alternanze delle correnti che ci servivano per la magnetizzazione dei fasci di fili di ferro.

Con la frequenza di 10000 alternanze per secondo, l'aumento di auto-induzione del circuito apportato dal ferro, e sopra tutto l'aumento di resistenza, acquistavano una grandissima importanza, e nei rocchetti non si potevano ottenere che correnti di piccolissima intensità.

Per compensare l'effetto dell'autoinduzione costruimmo un grande condensatore a carta paraffinata e a capacità variabile, e chiudemmo il circuito

su questo condensatore variandone la capacità fino ad avere il massimo possibile di intensità della corrente.

Provammo dapprima ad introdurre nei rocchetti quegli stessi fasci di filo di ferro immersi nella paraffina che ci avevano servito nel precedente lavoro ⁽¹⁾; ma quasi sempre, con la frequenza di 10000 alternanze e con l'intensità del campo che si poteva raggiungere nei rocchetti, l'energia calorifica sviluppata per l'isteresi e per le correnti di Foucault era tale che in pochi secondi fondeva e bolliva la paraffina.

Per questo abbiamo poi abbandonato i nuclei contenenti molto filo di ferro, e abbiamo piuttosto preferito usare dei nuclei in cui si trovassero pochi

N. 1.
50 alternanze per secondo

N. 2.
10.000 alternanze per secondo

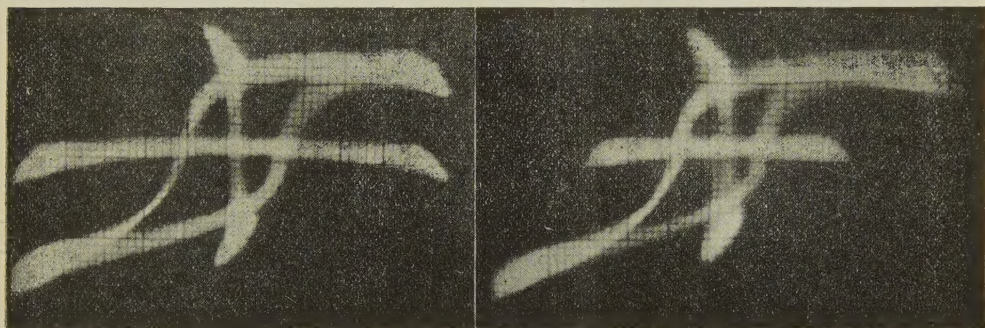


FIG. 1. — Fili di acciaio del diametro di cm. 0,005.

fili lontani fra loro, in modo da essere sicuri che non si potessero stabilire correnti parassite fra filo e filo.

3. Tra le molte esperienze che abbiamo eseguito riportiamo qui i risultati ottenuti con i tre nuclei seguenti:

Fascio A. — Fili di acciaio, diametro cm. 0,005, lunghezza del fascio cm. 50, peso complessivo del filo di acciaio gr. 6,8.

Fascio B. — Fili di ferro, diametro cm. 0,01, lunghezza del fascio cm. 50, peso complessivo gr. 6,8.

Fascio C. — Fili di ferro, diametro cm. 0,03, lunghezza del fascio cm. 50, peso complessivo gr. 6,8.

Nelle figure qui annesse sono riprodotti i cicli.

I cicli 1, 2 (fig. 1) sono stati ottenuti col fascio A, il ciclo 1 con una corrente alternata di 50 periodi per secondo, il ciclo 2 con una corrente alternata di 10000 alternanze per secondo.

(1) Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 397.

Come si vede chiaramente, con un fascio di fili così sottili (diametro cm. 0,005) e bene isolati l'uno dall'altro, l'aspetto delle curve di magnetizzazione è lo stesso sia per correnti di bassa frequenza che per quelle di alta frequenza; in tutti e due i casi si raggiunge la saturazione magnetica. Inoltre sappiamo già che le correnti di Foucault — quando esistono — tendono a fare assumere alle curve la forma ellittica. Questa tendenza qui non si riscontra affatto, perchè invece le due curve presentano alle estremità due becchi ad angolo molto acuto, caratteristici dei cicli di isteresi; qui dunque le correnti di Foucault non presentano alcuna importanza.

N. 3.

50 alternanze per secondo

N. 4.

10.000 alternanze per secondo

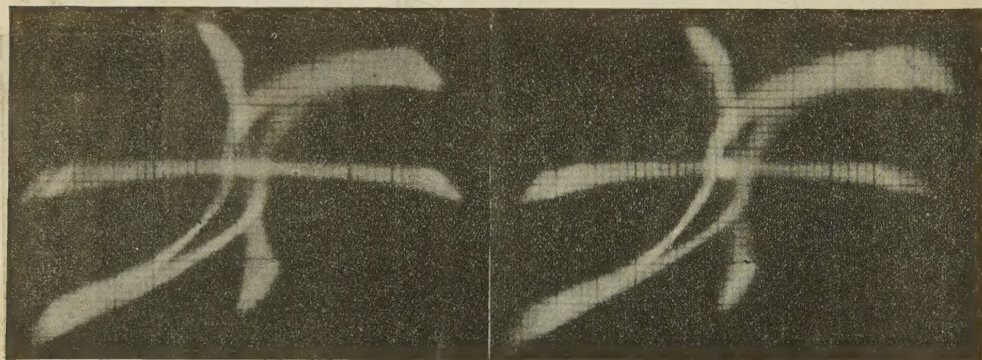


FIG. — 2. Fili di ferro del diametro di cm. 0,01.

La permeabilità magnetica allora non dà nessun accenno di diminuzione e l'area di isteresi è leggermente minore con la frequenza elevata che con la bassa frequenza.

Confermano pienamente questo fatto i due cicli n. 3 e n. 4 (fig. 2) che sono stati ottenuti col fascio B; il n. 3 a bassa frequenza, il n. 4 ad alta frequenza. Come si vede, il ferro di cui è costituito questo fascio è assai meno duro magneticamente del filo sottilissimo di acciaio che costituisce il fascio A; l'area di isteresi è in questo caso assai minore. Con la frequenza di 10000 alternanze per secondo le correnti di Foucault sono ancora trascurabili, tanto che non abbiamo affatto diminuzione apparente di permeabilità magnetica col crescere della frequenza, nè aumento dell'area.

Questo risultato relativo all'area è in disaccordo con quanto aveva trovato il Corbino.

La causa di questa discordanza deve essere ricercata appunto nelle correnti di Foucault che in fili di 0,25 mm. di diametro, come quelli che usava il Corbino, hanno con frequenza elevata un'azione sensibile.

Col fascio C (fig. 3 nn. 5 e 6), che è costituito di fili di ferro dolce dello spessore di cm. 0,03, a bassa frequenza abbiamo un'area di isteresi minima, perchè il materiale è molto dolce, e ad alta frequenza abbiamo un aumento notevole dell'area di isteresi, dovuto dunque esclusivamente alle

N. 5.

50 alternanze per secondo

N. 6.

10.000 alternanze per secondo

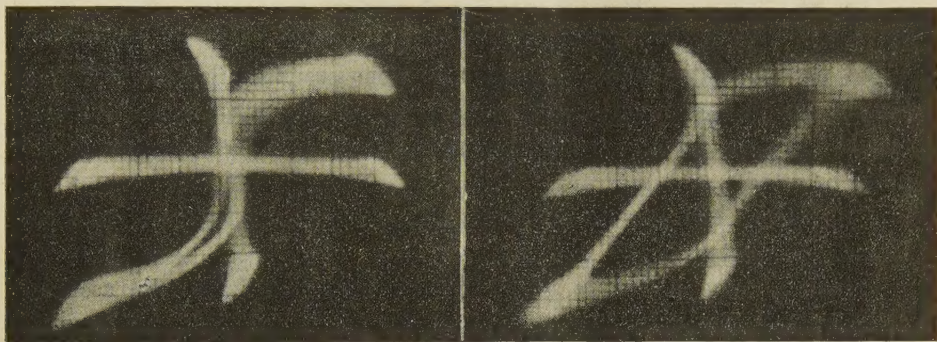


FIG. 3. — Fili di ferro del diametro di cm. 0,03.

correnti di Foucault, quantunque esse non siano però ancora tanto rilevanti da far apparire una minore permeabilità magnetica nel ferro e da cambiare

N. 7.

50 alternanze per secondo

N. 8.

10.000 alternanze per secondo

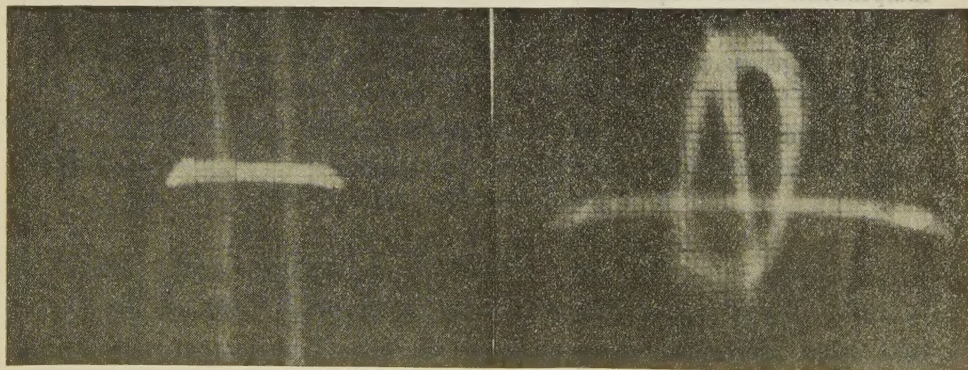


FIG. 4. — Nucleo massiccio di acciaio.

la forma a becco acuto degli estremi del ciclo, ma soltanto ad aprirne maggiormente l'angolo.

I cicli nn. 7 e 8 (fig. 4) ottenuti con un nucleo massiccio di acciaio, ci mostrano molto evidentemente l'effetto di queste correnti di Foucault.

La curva di isteresi ad alta frequenza è precisamente quella che il breve calcolo teorico da noi precedentemente esposto dimostra dover avvenire in questi casi, e cioè un'ellisse; del ciclo a bassa frequenza vediamo solo una parte, perchè il momento magnetico del nucleo in queste condizioni è così grande che il fascio catodico esce dallo schermo.

Osservando il ciclo n. 8 si vede anche come la magnetizzazione permanente, che aveva il cilindro di acciaio, sia rimasta inalterata per tutto il ciclo.

I fili adoperati in queste esperienze furono scelti sottili e molto lunghi, (50 cm.) per essere in ottime condizioni per lo studio dell'isteresi; e la intensità massima del campo a cui è stato sottoposto il ferro è stata di 65 unità c. g. s.

Abbiamo sempre avuto cura che i cicli di confronto fossero eseguiti con la medesima intensità del campo.

Inoltre, come si è detto, abbiamo tracciato anche l'asse delle ascisse e delle ordinate, ma dalla lunghezza di questi non si può dedurre l'intensità della magnetizzazione massima o della grandezza massima dell'induzione; poichè l'aggiungere o togliere il ferro, o i rocchetti R' e R'' dal circuito, cambiava notevolmente, e in special modo per l'alta frequenza, le condizioni del circuito stesso.

4. Le nostre esperienze ci portano a concludere:

1° Che se si elimina assolutamente l'azione delle correnti di Foucault, la permeabilità del ferro è (almeno fino a 10000 alternanze per secondo) indipendente dalla frequenza.

2° Che in queste condizioni l'area di isteresi accenna se mai a diminuire leggermente col crescere della frequenza, ma in nessun caso ad aumentare.

3° Che gli aumenti e le modificazioni dei cicli trovati da altri sperimentatori, sono effetto delle correnti di Foucault.

Chimica. — *Sul potere rotatorio del quarzo alla temperatura dell'aria liquida.* — *A proposito di una recente Memoria del dott. Ugo Panichi.* Nota di M. G. LEVI, presentata dal Socio R. NASINI.

In un esteso ed interessante lavoro pubblicato recentemente nelle Memorie dell'Accademia dei Lincei⁽¹⁾, il dott. Ugo Panichi si è occupato del problema generale della variazione delle proprietà ottiche dei cristalli col

⁽¹⁾ Memorie della R. Acc. dei Lincei, ser. 5^a, vol. VI, 1906.

variare della temperatura, ed ha studiato tra l'altro anche la polarizzazione rotatoria prodotta dal quarzo alla temperatura dell'aria liquida. Alcuni anni fa anch'io avevo fatto, dietro suggerimento del prof. Nasini, alcune esperienze in proposito⁽¹⁾, esaminando il potere rotatorio di una lamina di quarzo alla temperatura ambiente e poi alla temperatura dell'aria liquida; e queste mie esperienze ricorda il dott. Panichi nella sua Memoria, notando come esse conducano a risultati diversi da quelli da lui ottenuti. Mi preme qui di far rilevare come le poche esperienze da me eseguite sull'argomento non ebbero altro scopo che quello di vedere se, per effetto di un fortissimo abbassamento di temperatura, il potere rotatorio del quarzo avesse eventualmente a subire brusche o forti variazioni, ed in generale se si avesse a notare qualche fenomeno singolare nella polarizzazione rotatoria.

In realtà, l'unica conclusione sicura a cui mi condussero l'esperienze fu quella che il potere rotatorio esaminato a $+12^\circ$ e a circa -180° conserva quasi inalterato il suo valore, e nessuna notevole variazione si manifesta in seguito al brusco abbassarsi della temperatura. Faceva rilevare ancora nella mia breve Nota come, nonostante le precauzioni prese ed il dispositivo speciale da me adottato, aveva incontrato delle difficoltà nella determinazione esatta dell'angolo di rotazione a bassa temperatura, difficoltà dovute al formarsi di nebbia che oscurava il campo visivo: per questa ragione aggiungeva che le mie esperienze dovevano considerarsi soltanto come approssimate, ma sufficientemente sicure però per concludere nel modo generale cui ho accennato più sopra.

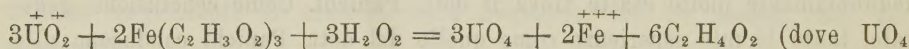
Nonostante la non assoluta esattezza dei valori trovati per l'angolo di rotazione, calcolai anche un coefficiente di temperatura del potere rotatorio, coefficiente che è risultato diverso da quello che in base alle sue esperienze, indubbiamente molto esatte, trova il dott. Panichi. Come conclusione generale, tanto le mie esperienze come quelle del dott. Panichi conducono allo stesso risultato; come valore assoluto invece del coefficiente di temperatura, certamente deve assumersi quello trovato con tutta esattezza dal dott. Panichi e non quello calcolato con approssimazione da me.

(¹) Atti R. Istituto Veneto, 1901. Tomo 60, pag. 559.

Chimica. — *Ulteriori osservazioni sulla precipitazione quantitativa del perossido di uranio.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Memoria precedente ⁽¹⁾ si sono esaminate le condizioni di precipitazione del perossido di uranio in soluzione acida o in presenza di sali alcalini. Continuando questi studi, si è esaminata poi la influenza esercitata dai sali dei metalli alcalinoterrosi, e precisamente dai cloruri, essendosi osservato già che gli altri anioni hanno una azione loro peculiare spiccatamente ostacolatrice.

In presenza dei cloruri di magnesio, calcio, bario, la precipitazione dell'acetato di uranile con acqua ossigenata subisce un ritardo, tanto maggiore quanto più cloruro è presente. Ma ciò non è dovuto, come in altri casi, alla formazione di anioni uranici complessi; il colore giallo intenso, che assume immediatamente la soluzione per aggiunta di H_2O_2 , mostra invece che ha luogo fin da principio la formazione di un composto perossidato solubile dell'uranio, su cui mi riservo ulteriori studi, ma la cui esistenza ho già potuto dimostrare per altra via. Se infatti a un miscuglio neutro di cloruro alcalinoterroso e acetato di uranile si aggiunge cloruro ferrico, il liquido assume il colore sanguigno dell'acetato ferrico, che viene così a formarsi per doppia decomposizione; ma per aggiunta di H_2O_2 esso sparisce immediatamente, dando luogo al giallo dorato del cloruro ferrico, e ciò mostra che il sale di uranile è stato decomposto, con formazione di acido libero. In simboli ionici, possiamo dire che ha avuto luogo una reazione di questo genere:



rappresenta, in generale, il perossido solubile, la cui formula non posso indicare ancora). È inutile dire che in assenza di uranio l' H_2O_2 non manifesta nessuna azione.

Col tempo ⁽²⁾, o coll'elevazione di temperatura, anche da queste soluzioni precipita, gradualmente, il solito perossido di uranio; la precipitazione tuttavia, per quanto si sia operato nelle condizioni più diverse, non è mai completa come nel caso dei cloruri alcalini.

I primi tentativi di separazione, fatti nelle stesse condizioni di questi ultimi, precipitando cioè con moderato eccesso di H_2O_2 la soluzione, resa circa N rispetto al cloruro ammonico, e filtrando dopo qualche ora, quando il precipitato si era del tutto sedimentato, diedero risultati del tutto sfavo-

⁽¹⁾ V. pag. 429.

⁽²⁾ A seconda della concentrazione del cloruro alcalinoterroso questo tempo varia da pochi minuti a un'ora e più.

revoli; il liquido soprastante conteneva sempre una quantità non trascurabile di uranio, qualche volta fino al punto da esser colorato leggermente in giallino. Questi insuccessi erano dovuti al fatto, ben presto riconosciuto, che la precipitazione del perossido si compie, in presenza dei cloruri alcalino-terrosi, con assai maggior lentezza che in casi analoghi; anche dopo venuta giù la massima parte del precipitato, il liquido limpido soprastante, senza più intorbidarsi, continua a deporre lentamente perossido a contatto del già formatosi, che sembra avere un'azione catalitica acceleratrice. È infatti assai incompleta la eliminazione ulteriore dell'uranio, qualora si separi il liquido giallino dal precipitato. Si migliorarono quindi assai i risultati attendendo circa 24 ore prima di raccogliere il perossido di uranio (che fu, al solito, lavato per decantazione con poco liquido prima di esser portato su filtro), ma tuttavia i numeri ottenuti non si elevano molto al disopra della mediocrità. Riporto alcuni dati analitici, notando che il volume delle soluzioni si aggirava sempre intorno ai 70 cc.

Ba Cl ₂ presente	gr. 1,41	U ₃ O ₈	trovato	0,3910	(teor. 0,3942)
Ca Cl ₂	"	" 1,94	"	0,3897	"
"	"	" "	(dopo 48 ore)	"	0,3893	"
Mg Cl ₂	"	" 1,90	"	0,3881	"
"	"	" 1,10	"	0,3890	"

È inutile dire che nelle acque di lavaggio fu sempre riscontrato uranio.

Si tentò di rendere più completa la precipitazione adoperando un forte eccesso di H₂ O₂ (8-10 volte la quantità teorica), essendosi trovato inutile il prolungare l'aspettativa oltre le 24 ore; ma i risultati non furono molto migliori.

Ba Cl ₂ presente	1,41	U ₃ O ₈	trovato	0,3914	(teor. 0,3942)
Ca Cl ₂	" 1,94	"	"	0,3900	"
Mg Cl ₂	" 1,90	"	"	0,3887	"

Poichè la precipitazione del perossido è tanto più incompleta, quanto maggiore la quantità di sale alcalinoterroso presente, si volle anche tentare di migliorare i risultati escludendo almeno i sali estranei (cloruro ammonico) operando del resto nelle stesse condizioni di diluizione e quantità di cloruro alcalino terroso. Si ha infatti una precipitazione quasi immediata, e già del tutto compiuta dopo un'ora o due; ma il perossido è fioccoso, leggero, difficile a lavarsi (specialmente nel caso del magnesio) e, ciò che più conta, nel liquido soprastante resta ancora una quantità di uranio, che, piccola pel bario, non è trascurabile nel caso del magnesio, come mostrano i seguenti numeri:

Ba Cl ₂ presente	1,41	U ₃ O ₈	trovato	0,3923	(teor. 0,3942)
Mg Cl ₂	" 1,90	"	"	0,3910	(conteneva tracce MgO).

Alla cattiva qualità del precipitato potrebbe pur rimediarsi, ridisciogliendolo e precipitandolo dopo una lavatura sommaria; ma poichè tutti gli espedienti tentati si sono finora mostrati incapaci di evitare che una quantità sensibile di uranio rimanga nel liquido soprastante, tranne forse pel caso del cloruro di bario (dove del resto l'eccellente separazione allo stato di solfato fa sentire assai poco il bisogno di un metodo nuovo), io ritengo che la separazione dell'uranio coll'acqua ossigenata non possa trovare pei metalli alcalinoterrosi una utile applicazione analitica.

Oltre questi, si è esaminata la precipitazione del perossido di uranio anche in presenza di altri cloruri bivalenti, e precisamente di zinco, di cobalto, di manganese dopo resa, al solito, la soluzione circa N rispetto al cloruro ammonico per avere un precipitato ben lavabile. Anche qui la precipitazione, sebbene cominci quasi subito, si finisce però di compiere solo dopo qualche ora, come si riconosce dal colore del liquido, e però dopo aggiunto in forte eccesso di H_2O_2 , si attese 24 ore prima di raccogliere il precipitato, che fu a lungo e accuratamente lavato per decantazione sino a eliminare quasi completamente il metallo estraneo, e solo allora portato su filtro. Usando sempre la solita quantità di acetato uranico si ebbero i risultati seguenti:

Zn Cl_2	presente	1,02	U_3O_8	trovato	0,3921	(teor. 0,3942)
Co Cl_2	"	1,29	"	"	0,3920	"
Mn Cl_2	"	0,98	"	"	0,3929	"

Il precipitato era sempre interamente puro, anche pel cobalto e manganese, dove si poteva fino a un certo punto temere che questi metalli venissero trascinati in forma di ossidi superiori. I risultati sono, come si vede, leggermente inferiori ai teorici; ma poichè gli altri metodi di separazione da questi metalli sono abbastanza lunghi e, come dichiara il Rose nel suo trattato, neppure di una esattezza perfetta, io ritengo che questo nuovo procedimento all'acqua ossigenata per la semplicità della sua tecnica debba almeno venir preso in considerazione accanto agli altri, specialmente dove è questione di determinare il peso dell'uranio, mentre lo crederei meno consigliabile ove si voglia conoscere la quantità dell'altro metallo. Analisi comparative di miscugli, eseguite secondo i diversi metodi, non sarebbero forse inutili per stabilire il loro valore relativo.

Dei metalli trivalenti è stato esaminato l'alluminio; una soluzione contenente circa 1,72 di $AlCl_3$ in un volume totale di 52 cc. e circa N rispetto al cloruro ammonico, con un forte eccesso di H_2O_2 diede un precipitato quasi immediato di perossido, senza mostrare la lentezza constatata pei cationi bivalenti; dopo lavatura per decantazione e poi su filtro si ebbero infine gr. 0,3930 di U_3O_8 (teorico 0,3942); le acque madri contenevano tracce

appena apprezzabili di uranio. Il metodo dunque potrebbe trovare in questo caso utile applicazione.

Vi è un altro metallo trivalente, il ferro, pel quale manca sinora un metodo di separazione facile e esatto dall'uranio, e pel quale il procedimento all'acqua ossigenata per analogia coll'alluminio dovrebbe prestare buoni servizi. Ma alcuni saggi infruttuosi mi hanno mostrato che esso invece non può venire applicato, perchè, sebbene la precipitazione del perossido in presenza del Fe Cl_3 e del solito cloruro ammonico abbia luogo facilmente, tuttavia si trova sempre uranio in quantità più o meno notevole nelle acque di lavaggio che sono invece quasi perfettamente prive di H_2O_2 . Il cloruro ferrico infatti, per la sua nota attività catalitica, decompone rapidamente l' H_2O_2 che dovrebbe servire da precipitante (a caldo lo sviluppo di O_2 è addirittura vivace), e ridiscioglie forse anche l' UO_4 già deposto. Nè può d'altra parte trasformarsi il cloruro ferrico in altri sali (acetato, ossalato, ecc.) che godono di minore attività catalitica, perchè i loro anioni, come si è visto, ostacolano la precipitazione dell'uranio ⁽¹⁾.

Si è tuttavia constatato qualitativamente che qui, come in tanti altri casi, il perossido deposto dopo lavatura completa è interamente privo di ferro. Io non credo privo di interesse per la chimica preparativa il risultato che scaturisce da tutto l'insieme dei fatti sin qui riportati; che cioè mediante la precipitazione allo stato di perossido si può facilmente ottenere l'uranio puro dai suoi miscugli coi più comuni sali, e forse da quasi tutti i metalli in generale.

Il perossido di uranio è suscettibile di un'altra applicazione: la titolazione acidimetrica dell'anione combinato all'uranile. Questa veramente è già implicita nel lavoro del Fairley, il quale ha trovato che questo perossido reagisce neutro e che ha, viceversa, titolato alcalimetricamente l'ammoniaca nel peruranato relativo; ma poichè nessuno sembra averlo utilizzato, ho fatto qualche determinazione per provare l'applicabilità pratica di questo metodo. Si è cioè aggiunto alle soluzioni dei sali di uranile un piccolo eccesso di H_2O_2 , e poi titolato direttamente in presenza del perossido precipitato. Come indicatore si adatta soprattutto la fenolftaleina, la quale, quando comincia a prevalere la reazione alcalina, fa assumere al liquido, ove è sospeso il precipitato giallo-citrino, un tono arancio ben riconoscibile. Può servire anche, sebbene meno bene, il tornasole, che impartisce al liquido alcalino un azzurro sporco, mentre è naturalmente inservibile il metilorange; è bene agitare vivamente per evitare l'azione dell'eccesso locale di alcali sul perossido. Questo reagisce, come già ha trovato il Fairley, interamente neutro, e affatto trascurabile è pure l'azione dell'acqua ossigenata: ho trovato che

⁽¹⁾ La stessa distruzione catalitica dell' H_2O_2 è operata dai sali di rame, pei quali pure è inapplicabile questo metodo di separazione.

25 cc. di acqua ossigenata al 3 %, preparata dal Perhydrol Merck, che è, per la sua maniera di preparazione, sicuramente esente da acidi estranei, richiedono appena 3-4 gocce di $\text{Na HO } \frac{\text{N}}{10}$ per far virare a rosa, poi al rosso la fenoltaleina.

Con una soluzione, ottenuta evaporando a b. m. 20 cc. della solita soluzione di acetato uranico con 25,1 cc. di $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$ (per eliminare l'acido acetico) e portando poi a 100 cc., di cui quindi ogni cc. conteneva 0,00803 gr. di triossido di uranio e 1,255 decimmgr. equivalenti di H_2SO_4 , si ebbero i seguenti risultati:

5 cc. saturano alla fenoltaleina 12,65; 12,55; 12,6 cc. di $\text{Na HO } \frac{\text{N}}{10}$

5 cc. saturano al tornasole 12,6; 12,72; 12,75 cc. di $\text{NH}_3 \frac{\text{N}}{10}$.

Se invece di seguire il procedimento sopra accennato si opera diversamente, neutralizzando cioè da prima alla fenoltaleina la soluzione acida, e, dopo aggiunto solo a questo momento l' H_2O_2 , terminando di neutralizzare la nuova acidità che così si manifesta, si hanno risultati un po' superiori e anormali: 5 cc. consumano 13,57 e 13,62 cc. di $\text{Na HO } \frac{\text{N}}{10}$.

Inoltre in questo caso, operandosi in soluzione diluita (per aggiunta di 50 cc. di acqua priva di CO_2), non si è mai osservato la formazione di precipitato, mentre altrimenti questo si forma non appena il liquido si avvicina alla neutralità. Non posso ancora indicare la causa di questa anomalia, su cui continuano gli studi.

Il metodo dà risultati concordanti anche con acidi deboli. Così una soluzione diluita di acido acetico portata a 100 cc. coi soliti 10 cc. di acetato di uranile, fornì i seguenti numeri: 10 cc. sono neutralizzati alla fenoltaleina da 9,47; 9,60; 9,50 cc. di $\text{Na HO } \frac{\text{N}}{10}$. Anche qua se si aggiunge H_2O_2 , solo all'ultimo si han valori un po' più alti, e non si forma precipitato: 10 cc. consumano 9,67; 9,75 cc. di Na HO .

Se si continua a far gocciare la soda dopo raggiunta la neutralità, il precipitato assume un tono più intenso, tendente all'arancione, e trascina con sè una piccola quantità di alcali; (con un forte eccesso, come è noto, tutto si riscioglie con formazione di peruranato). Lo stesso accade con un discreto eccesso di ammoniaca; se però è presente una quantità sufficiente di cloruro ammonico, il perossido anche con eccesso di alcali si depone puro e di color citrino, sebbene soffice e difficile a lavarsi. Questi fenomeni dipendono dalla debolissima natura acida del perossido di uranio, i cui sali

alcalini sono, come si è accennato, fortemente idrolizzati; quando c'è una concentrazione sufficiente di OH ioni, quali sono forniti dalla soda, elettrolito forte, o da una quantità maggiore di NH_3 , che è meno ionizzata, si comincia a formare una piccola quantità di peruranato acido insolubile; ma per aggiunta di sali ammoniaci la ionizzazione dell'ammoniaca secondo lo schema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ viene rimandata dagli ioni NH_4^+ , gli ioni OH^- non possono raggiungere una concentrazione sufficiente da permettere la esistenza del peruranato, e il perossido rimane quindi allo stato libero. Questi risultati non sono privi di interesse per la separazione degli alcali.

Recentemente il Glasman ha proposto un metodo di dosamento volumetrico dei sali di uranio, bollendone la soluzione con un miscuglio di KI e KIO_3 , e titolando all'iposolfito l'iodio che distilla ⁽¹⁾; se la soluzione non è già neutra, si aggiunge ammoniaca sino a inizio di precipitato permanente, e si riscioglie questo nel minimo di acido. Finora, nessuno sembra avere esaminato sperimentalmente il valore di questo metodo, che è stato provato dall'autore solo con un sale chimicamente puro, e sulla cui generalità di applicazione io sono un po' scettico. Evidentemente, tutta la esattezza dei risultati deve dipendere dalla precisione con cui si può ottenere il sale stechiometricamente neutro. Comunque, se il principio del metodo di dosamento indiretto secondo Glasman si troverà valevole, allora mi pare che sarà sempre preferibile titolare acidimetricamente l'anione in presenza di H_2O_2 secondo il metodo sopra esposto: non foss'altro, la manualità è assai più semplice e rapida.

Tutte le esperienze sin qui riportate si riferiscono alla precipitazione quantitativa dell'uranio sotto forma di perossido mediante un eccesso di H_2O_2 : quanto al caso inverso, precipitazione dell' H_2O_2 mediante un sale di uranile, le esperienze di carattere qualitativo del Fairley mostrerebbero che la precipitazione dell' H_2O_2 è completa se si adopera solo un piccolo eccesso di sale di uranio. Pel caso, in cui la quantità di quest'ultimo è maggiore, danno qualche informazione i seguenti saggi preliminari: 10 cc. della solita soluzione di sale di uranile (contenenti 2,77 equivalenti di UO_3) trattati in soluzione circa N di cloruro ammonico (vol. totale 50 cc.) con 1,47 equivalenti di H_2O_2 , diedero un precipitato di 0,1200 gr. U_3O_8 (corrispondenti a 0,853 equivalenti) mentre nella soluzione furono titolati 0,42 equivalenti di H_2O_2 .

Altri 10 cc., trattati allo stesso modo con 1,23 equivalenti di H_2O_2 , diedero un precipitato di 0,1278 gr. U_3O_8 (cioè 0,914 equivalenti); in soluzione furono trovati 0,33 equivalenti di H_2O_2 .

Dopo aggiunta H_2O_2 il liquido non precipita immediatamente, ma assume solo un color giallo più intenso; la sedimentazione comincia poco dopo,

(¹) Ber. 37, 189-191.

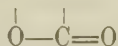
ed è completa in capo a qualche ora ⁽¹⁾. Anche in questo caso dunque ha luogo dapprima la formazione di un composto solubile, che solo lentamente si trasforma nel solito perossido; e probabilmente un simile passaggio intermedio ha luogo, con maggiore o minore rapidità, tutte le volte che l' H_2O_2 agisce sopra un sale di uranile. È pure da credere che sotto forma di un composto di questo genere si trovi anche l' H_2O_2 rimasto in soluzione nelle esperienze soprariportate, poichè la piccola quantità di acido acetico liberato non è certo sufficiente a riscioglierlo il perossido che si formerebbe; nè questo d'altra parte possiede sensibile tensione di dissociazione, costituendo esso un composto assai stabile, come risulta anche dal presente studio.

Rientriamo così nel campo dei perossidi solubili di uranio, dei quali mi occuperò in un successivo lavoro.

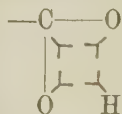
Chimica — Sulla mesoidria. Nota di GIUSEPPE ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

B. — ACIDI ORGANICI.

Enumerando le varie triadi di elementi polivalenti capaci di fornire nuclei mesoidrici, sono stato condotto a pigliare in considerazione anche questa:



non contemplata da Laar ⁽²⁾, che troviamo nel carbossile; e mi sono quindi domandato se anche gli acidi organici sono da ritenersi come composti mesoidrici, contenenti il gruppo caratteristico:



L'analisi di tutto il loro comportamento chimico-fisico, fatto seguendo i tre concetti fondamentali « 1° funzione come pseudoacidi; 2° formazione di due o tre serie di derivati di costituzione diversa dalla propria; 3° influenza dei radicali sulla stabilità del nucleo mesoidrico » che ho applicato finora in tutti i ragionamenti, mi ha confermato pienamente questa ipotesi.

Io ho preso come termini di confronto gli acidi cloridrico, bromidrico ed iodidrico, che oltre ad essere i migliori elettroliti, per la natura delle molecole non possono dare origine a discussione sulla loro struttura: è noto

⁽¹⁾ Il precipitato fu perciò raccolto dopo 24 ore, e ciò spiega la deficienza dell' H_2O_2 , che si era decomposta cataliticamente nel frattempo.

⁽²⁾ L. c.

ch'essi conducono meglio dei proprii sali; al contrario gli acidi carbossilici in generale conducono pochissimo, mentre i sali sono ancora buoni elettroliti, come mostra la seguente tavola:

CONDUCIBILITÀ MOLECOLARE μ IN SOLUZIONE ACQUOSA
A 25° IN UNITÀ DI MERCURIO (1)

Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
HCl	331	369	374	378	380
HJ	341	372	377	381	379
HCO ₂ H	7,48	28,2	39,0	72,3	123
CH ₃ . CO ₂ H	2,21	9,03	12,5	24	44,5
n C ₃ H ₇ . CO ₂ H	1,67	7,69	10,9	21,4	41,4
Na Cl	—	106,6	110,3	114,7	117,6
Na J	—	105,7	109,7	113,9	118,5
Na CO ₂ H	—	87,8	90,7	94,4	98,1
Na CO ₂ CH ₃	—	75,5	77,6	81,6	85,0

Uguali differenze sono state riscontrate nel comportamento crioscopico delle soluzioni acquose, come mostrano i seguenti valori trovati per il fattore i correttivo della pressione osmotica di Van't Hoff (2):

HCl 1,90 ; HJ 1,96 ; Na Cl 1,82 ; HCO₂H 1,03 ; CH₃CO₂H 1,01
n C₃H₇ . CO₂H 1,01;

oltre che per gli acidi nelle seguenti costanti di velocità, riferite a quelle di HCl prese come 100 (3):

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
CH ₃ CO ₂ H	0,345	0,400	0,424

Possiamo quindi asserire: gli acidi carbossilici hanno il medesimo comportamento degli acidi cianidrico e cianico, dei nitrocomposti alifatici ecc., cioè di tutti i composti mesoidrici analizzati finora (4).

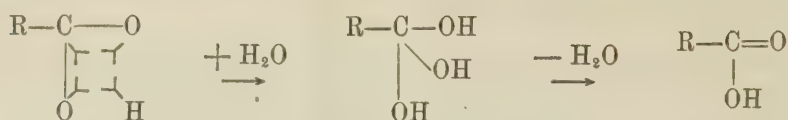
(1) Ostwald, Lehrb. allg. Ch., II Aufl., II Bd., 722 (1893).

(2) Ostwald, ibidem, 657.

(3) Ostwald, ibidem, 650.

(4) Vedi pure Berichte 39, 1607 (1906).

In soluzione acquosa in parte s'idrolizzano, dando origine al vero carbossile ionizzabile (1):



e perciò conducono per quanto s'idrolizzano — idrolisi che evidentemente deve aumentare di molto con la diluizione, come nel fatto dimostra la forte differenza $\mu_{1024} - \mu_{32}$, che serve perciò anch'essa a distinguere questi dai veri acidi, quali sono gl'idracidi degli alogeni.

Se quest'idrolisi, o un processo d'addizione analogo, non si può compire, gli acidi non conducono: si spiegano così bene tutte le numerose differenze di comportamento che si sono riscontrate in questi ultimi anni nella conducibilità degli acidi in solventi ionizzanti diversi dall'acqua. Basterà qui citare, per es. che l'acido tricloroacetico è pochissimo dissociato in alcool metilico (Carrara), e così il tribromoacetico in aldeide acetica (Walden), mentre lo sono fortemente in acqua.

Essendo però uguali i due elementi polivalenti in relazione con l'idrogeno meso, e tutto il nucleo simmetricamente disposto rispetto al solo radicale R che vi è legato, manca la possibilità della formazione di due serie di derivati; ed a ciò si deve attribuire se è stata distratta finora l'attenzione su questa analogia di comportamento.

Ma non differisce essenzialmente dagli altri l'influenza ch'esercita sulla stabilità di questo nucleo mesoidrico la natura del radicale R che vi è legato; come risulta dagli estesi studi principalmente di Ostwald e dei suoi discepoli. A questo scopo riporto nella seguente tavola i valori di conducibilità molecolare da lui trovati a 25° e per gli acidi monoatomici soltanto, che tolgo, anzichè dalla Memoria originale (2), dove si trovano riferiti ad un massimo 90, dalla 1^a edizione del suo Lehrbuch allg. Chemie, II Bd, 847-886, che ho più volte citato; perchè ivi, come i valori che ho dato avanti, sono calcolati in unità di mercurio; e, per eliminare ogni preconconcetto strutturalistico od altro, li ordinerò per grandezza decrescente:

(1) Nel venturo anno scolastico mi occuperò di dimostrare l'esistenza o no dei veri acidi carbossilici, adottando, tra gli altri, il metodo usato da Hollemann per il primo (loc. cit.) e poi da Hantzsch per gl'isonitrocomposti alifatici, metodo che si presenta tutto questo campo della mesoidria molto promettente di risultati interessanti.

(2) Journ. prakt. Chemie [2], 32, 314.

Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	245	327	333	340	339
$\text{CHCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	109	256	286	324	342
$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	242	272	315	330
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	201	266	311
$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	152	188	265	320
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:2$	—	124	159	231	286
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	118	152	232	300
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	117	150	221	274
$\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	107	140	220	294
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	27,4	93,6	121	181	246
$\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:2$	—	—	—	165	241
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	23,7	74,6	96,0	153	228
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	21,2	73,4	97,4	161	237
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	68,4	91,8	156	236
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:2$	—	—	—	151	228
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:2$	—	—	81,2	137	218
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	—	—	217
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	53,5	72,1	127	202
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	38,3	53,0	96,6	163
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:3$	—	—	47,5	88,5	152
$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	8,67	35,2	48,6	88,1	151
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:4$	—	—	—	—	158
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	6,72	29,6	40,9	76,5	134
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	29,2	40,5	75,4	133
$\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	7,48	28,2	39,0	72,3	123
$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	7,20	24,9	40,5	76	135
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	39,5	73,8	130
$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	6,14	24,5	34,0	64,1	114
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:3$	—	—	—	64,3	114
$\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:3$	—	—	—	—	112
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	5,59	23,3	32,4	61,2	110
$(\text{CH}_3)_2\text{COH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	5,96	21,5	29,3	54,4	97,7
$\text{CH}_2\text{I} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	18,6	25,9	49,3	90,7
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:3$	—	18,3	25,5	47,7	86,4
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	4,33	16,9	23,1	42,7	74,8
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	22,1	42,3	78,3
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	14,9	20,5	38,7	71,2
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	3,67	14,7	20,3	39,1	73
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	13,3	17,9	32,7	60,2
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	—	—	32,1	60,2
$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	11,1	15,7	30,5	57,8
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} 1:4$	—	10,1	14,3	28,3	53,9
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	—	9,58	13,4	25,8	49
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	2,04	9,12	12,8	25	47,9
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	2,21	9,03	12,5	24	44,5
ac. propionico a capronico	1,71-1,67	7,52-7,17	10,6-10,2	20,9-20,3	40,6-38-8

Se chiamiamo « attività » l'influenza che viene esercitata sul nucleo mesoidrico per farlo aprire in carbossile, rendendo il corpo buon elettrolita, da questo quadro si ricava che:

1. Sono molto attive le sostituzioni dell'atomo di carbonio in posizione α rispetto al nucleo mesoidrico, poco quelle in β , meno ancora, ovvero secondo la natura, indifferenti da γ in poi. L'acido $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ è tra i più attivi, quantunque sostituito in β , perchè notoriamente biatomico, come mostra il comportamento dei suoi ester. Se in posizione α rispetto al nucleo mesoidrico si trova il carbonio d'un nucleo a struttura aromatica riescono analogamente più attive le sostituzioni orto, poco le meta, scarse o trascurabili le para.

2. La sostituzione di tutti gli atomi d'idrogeno del carbonio in posizione α , β o γ riesce più attiva che quella di due, ed ancora più di quella di uno.

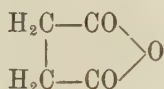
3. L'attività decresce col volume atomico (V. A.) degli elementi costituenti e perciò dal gruppo degli alogeni (V. A. 25,6 a 26,9) a quello dell'ossigeno (V. A. 14,1 a 19,5), a quello dell'azoto (V. A. 13,2 a 17,7), al carbonio (V. A. 3,6), il quale ultimo ha acquistato attività inferiore a quella dell'idrogeno, e perciò riesce negativa nelle sostituzioni per legame semplice, cioè gli alchili aumentano la stabilità del nucleo mesoidrico. I doppi e tripli legami riescono più attivi delle relative sostituzioni doppie o triple, come mostrano i composti con doppi o tripli legami tra C ed O, C ed N, tra atomi di C. Il fenile agisce quasi come un doppio legame tra atomi di C. Il gruppo $-\text{NO}_2$ è più attivo del cloro. Degna di nota è l'attività dell'idrogeno per sè, che si osserva nell'acido formico, dove si trova legato direttamente al nucleo mesoidrico, dovuta forse al suo elevato volume atomico 14,3, intermedio tra quello degli elementi del gruppo dell'O e quelli dell'N; attività che nelle medesime condizioni di posizione riscontreremo pure più avanti a proposito degli acidi fosforoso ed ipofosforoso.

Gli stessi fatti si ripetono con gli acidi bicarbossilici, nei quali un carbossile si può considerare come radicale sostituyente R dell'altro, o da solo, come nell'acido ossalico, o col resto degli atomi di carbonio intermedi che li mettono successivamente alle distanze β , γ ecc. in cui, come abbiamo visto, l'influenza si fa sentire sempre di meno, sino a sparire del tutto. Tralascio pertanto di pigliarli in esame.

Tre regole empiriche quindi in tutto, che riguardano la prima la posizione, che potremmo anche sino a certo punto dire *distanza* del radicale R dal nucleo mesoidrico; la seconda e la terza il numero e la natura degli atomi del radicale medesimo, cioè la *massa* — i due fattori della legge di Newton. Però se questa via si presenta come la più adatta, per la maggiore sensibilità del metodo, per condurci a determinare in quale misura essi entrano nella meccanica atomica, ogni tentativo per definirlo con le conoscenze attuali sarebbe prematuro.

Intanto è certo che non possiamo attribuire la forza maggiore o minore d'un acido soltanto a potere più o meno elettro positivo o negativo del radicale sostituyente, come cercò di dimostrare Ostwald, con costante preoccupazione quasi, che lo fece passare nelle sue ricerche per continue sorprese di risultati inattesi; e ce lo dimostrano il fatto che di un medesimo radicale varia l'azione con la distanza dal nucleo mesoidrico; ed inoltre l'aver trovato, per es. che gli acidi $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ e $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ sono da annoverare tra i migliori elettroliti organici, pur contenendo il radicale positivo $-\text{NH}_2$.

Osserverò finalmente che nulla di nuovo si trova nel comportamento di questi radicali nel modificare la stabilità di questo come degli altri nuclei mesoidrici; basterà rammentare le differenze di comportamento dell'acido succinico coi suoi prodotti di sostituzione nel dare l'anidride, che abbiamo messo in evidenza io e Manuelli ⁽¹⁾ col metodo sensibile da noi descritto: se cioè le soluzioni alcaline si agitano a temperatura ordinaria con anidride acetica, l'acido succinico dà l'anidride, che presto s'idrolizza; il metilsuccinico la dà più facilmente e più stabile; invece l'ossisuccinico non la dà affatto. Dunque $-\text{CH}_3$ facilita la chiusura del nucleo:



invece $-\text{OH}$ l'ostacola; e così avviene con alcuni cicli polimetilenici ed in generale con tutti gli altri nuclei a legame intero, poco stabili. Lo stesso avviene, come abbiamo visto, coi nuclei costituiti da mezze valenze o mesoidrici, per cui l'acido acetico, per es., conduce molto meno dell'ossiacetico, ed il metilsuccinico meno dell'ossisuccinico ecc.

Non è azzardato pertanto, io credo, ritenere che questa tavola di conducibilità degli acidi, che in altro lavoro presenterò più estesa e per qualche termine forse riveduta, potrà servire da ora in poi di guida comune in tutti gli studî sull'influenza che possono esercitare radicali uguali e analoghi sulla stabilità di tutti i nuclei mesoidrici, come anche dei non mesoidrici instabili; e, tenendo conto dell'azione concomitante od antagonista che potrebbero esercitare diversi radicali su un nucleo, come nel caso del cheto-enolico, che ne porta più di uno, si potranno prevedere con molta approssimazione i fatti sperimentali da attendersi con l'apertura dei numerosi nuclei mesoidrici possibili, come anche le proprietà dei corpi che ne debbono risultare.

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital. 26, II, 477 (1896).

C. — ACIDI OSSIGENATI INORGANICI.

Ciò che si è detto per tutti gli acidi carbossilici va ripetuto per alcuni acidi ossigenati inorganici, per i quali l'insieme di tutti gli studi ha rivelato costantemente delle differenze di comportamento dagli acidi cloridrico, bromidrico ed iodidrico, analoghe, ma in misura diversa, a quelle riscontrate per gli acidi organici.

Pigliamo a considerare anzitutto gli acidi del gruppo dello zolfo e del fosforo e riportiamo anche in questo caso alcuni dati sperimentali per facilitare l'esposizione.

CONDUCIBILITÀ MOLECOLARE μ IN SOLUZIONE ACQUOSA
A 25° IN UNITÀ DI MERCURIO (1)

Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
HCl	331	369	374	378	380
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	197	247	270,5	320	359,5
$\frac{1}{2}$ H ₂ S ₂ O ₆	—	362,4	370,5	382,5	389
H ₂ SO ₃	—	177	213	283	327
H ₃ PO ₄	60	146	183	262	320
H ₃ PO ₃	121	241	274	316	336
H ₃ PO ₂	131	264	293	330	344
Na Cl	—	106,6	110,3	114,7	117,6
$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	—	95,2	102,7	110,1	113,9
Na H ₂ PO ₄	—	69,8	72,7	76,9	80,5

Fattore i in crioscopia (2):

HCl 1,90 ; H₂SO₄ 2,19 ; H₂SO₃ 1,28 ; H₃PO₄ 1,24 ; H₃PO₃ 2,46
Na Cl 1,82 ; Na₂ SO₄ 2,24

Rispetto ad HCl preso come 100 (3):

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
C ₂ H ₅ . SO ₃ H	98	91	79,9
C ₂ H ₄ . OH . SO ₃ H	98	92	77,8
C ₆ H ₅ . SO ₃ H	99	104	74,8
H ₂ SO ₄	73,9	73,2	65,1
H ₃ PO ₄	—	6,21	7,27

(1) Ostwald, loc. cit.

(2) Ostwald, loc. cit.

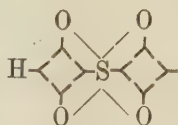
(3) Ostwald, loc. cit.

Questa diversità di comportamento tra gli acidi, e gli acidi ed i sali, apparentemente così strana, trova anche in questo caso completa spiegazione nella mesoidria.

1. Difatti rappresentiamo anzitutto con [I] e [II] rispettivamente gli acidi solforoso e solforico:

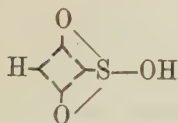


[I]

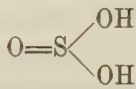


[II]

l'uno e l'altro si presentano mesoidrici biciclici: come per gli acidi carbossilici e con lo stesso meccanismo, che per brevità non ripeto, idrolizzandosi gradatamente e successivamente i due nuclei danno origine ai veri acidi [III] e [IV] il [I]; e [V] e [VI] il [II]; dei quali [III] e [V] monoatomici, e [IV] e [VI] biatomici:

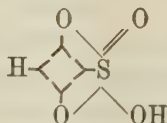


[III]

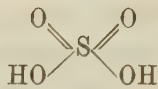


[IV]

;



[V]

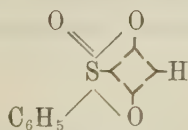
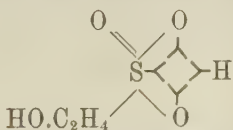
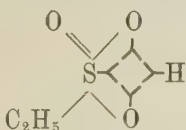


[VI]

Per l'acido solforoso si conoscono infatti questi due stadi d'equilibrio: esso si comporta come acido monoatomico rispetto alla corrente, anche a forte diluizione, come risulta dalla tavola, ed in acidimetria ⁽¹⁾ se si usa come indicatore il metilorange; biatomico con la fenoltaleina.

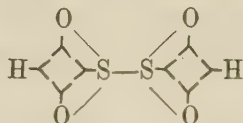
Con l'acido solforico invece non si è arrivato finora in alcun modo a fissare il punto in cui finisce l'idrolisi del 1° nucleo, senza incominciare quella del 2°; ma ciò non può arrecare meraviglia se si confrontano le formloe [III] e [V] e si considera quanta influenza debba esercitare in [V] a far aprire il nucleo mesoidrico residuale il radicale $O=$ legato direttamente allo zolfo.

Poichè anche su questo nucleo mesoidrico è notevole tale influenza dei radicali; essa risulta evidente negli acidi solfonici:

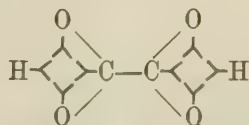


⁽¹⁾ Lunge. Dingl. polyt. Journ. 250, 230; Thomson, Chem. News 47, 136.

dove viene esercitata assieme da $O=$ e dall'alchile o arrile, acidi che in tutte le manifestazioni sono più attivi del solforico, come mostra l'ultima tavola; e risulta ugualmente dal comportamento dell'acido ditionico:



completamente dissociato anche a piccole diluizioni, che possiamo paragonare all'acido ossalico:

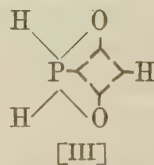
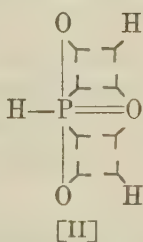
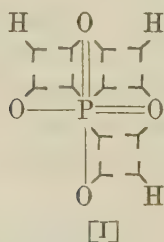


e quindi, come abbiamo detto per questo, la facilità dell'idrolisi è dovuta all'azione che esercita un nucleo mesoidrico sull'altro.

L'acido selenioso si comporta come il solforoso rispetto alla corrente ⁽¹⁾ ed agli indicatori ⁽²⁾; ed il selenico ⁽³⁾ come il solforico: sono dunque anch'essi composti mesoidrici, di formole rispettivamente simili.

Tutti i sali invece sono prodotti di sostituzione del metallo all'H dei veri acidi, come mostra il loro comportamento, qualitativamente e quantitativamente paragonabile a quello di NaCl.

2. Ciò che ho detto per gli acidi solforoso e solforico, va ripetuto per gli acidi fosforico, fosforoso ed ipofosforoso, le cui formole mesoidriche sono rispettivamente:



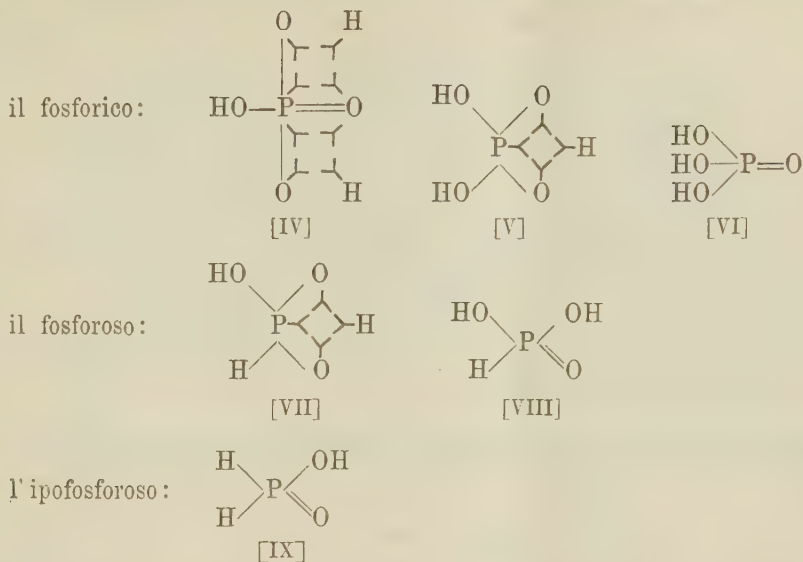
cioè è un composto triciclico il fosforico [I], biciclico il fosforoso [II] e monociclico l'ipofosforoso [III].

⁽¹⁾ Ostwald, loc. cit.

⁽²⁾ Miolati e Mascetti, Gazz. chim. ital. (1901), I, 110.

⁽³⁾ Ostwald, loc. cit.

Per idrolisi ciascuno può dare origine successivamente ai seguenti prodotti:



Tutti questi stadî sono sperimentalmente conosciuti. Difatti l'acido fosforico si comporta come monoatomico [IV] rispetto alla corrente, ed in acidimetria col metilorange ⁽¹⁾; biatomico [V] con la fenoltaleina; e triatomico [VI] nei sali insolubili, nei quali viene evitata l'idrolisi, che tenderebbe a far passare i sali alla forma [V], come avviene nei sali solubili.

L'acido fosforoso si comporta pure come monoatomico rispetto alla corrente ed al metilorange e biatomico con la fenoltaleina ⁽²⁾. L'acido ipofosforoso è sempre monoatomico.

Non meno interessante è il fatto che, pure comportandosi rispetto alla corrente tutti e tre come acidi monoatomici, l'acido ipofosforoso conduce più del fosforoso e questo più del fosforico; perchè il primo contiene due atomi d'idrogeno, oltre il mesoidrico, che facilitano l'apertura del nucleo a cui sono direttamente attaccati — analogamente a quanto abbiamo osservato a proposito dell'acido formico —; il secondo uno soltanto; ed il terzo nessuno.

L'acido arsenico rispetto alla corrente ed agli indicatori si comporta come il fosforico e quindi gli spetta formola mesoidrica uguale.

3. Un terzo ed ultimo gruppo interessante di acidi inorganici ossigenati viene costituito da quelli contenenti un solo atomo d'idrogeno per più di due atomi d'ossigeno: l'esperienza mostra ch'essi si comportano in modo del tutto identico agl'idracidi degli alogeni ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Joly, Ann. chim. et phys. [6], 5, 137 (1885).

⁽²⁾ Miolati e Mascetti, loc. cit., 122.

⁽³⁾ Ostwald, loc. cit.

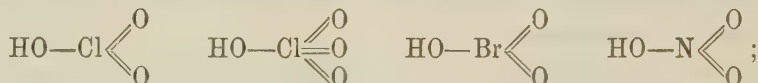
Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
H Cl	331	369	374	378	380
H Cl O ₃	331	363	367	377	377
H Cl O ₄	336	374	379	382	382
H Br O ₃	—	337	347	366	376
H NO ₃	331	367	371	376	378
H J O ₃	181	307	327	348	354
H J O ₄	—	209	253	326	363

Fattore i in crioscopia:

H Cl 1,90 ; H Cl O₃ 1,91 ; H Cl O₄ 1,94 ; H NO₃ 1,92 ; H J O₃ 1,73.

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
H Cl	100	100	100
H NO ₃	92	100	99,6

Evidentemente il solo atomo d'idrogeno che si trova in queste molecole, potendo essere ugualmente attratto da tutti gli atomi d'ossigeno, che contengono, o non arriva a formare alcun nucleo mesoidrico, assumendo direttamente la forma ossidrilica ionizzabile, risultante di tutte quelle forze uguali di attrazione:



ovvero molto facilmente idrolizzabile, ciò che deve condurre ai medesimi risultati di conducibilità.

I valori dell'acido iodico, e più ancora quelli dell'acido periodico, sono inferiori a quelli di H Cl, evidentemente per la tendenza che hanno tutti e due questi acidi, e più specialmente il secondo, a comportarsi come acidi poliatomici, come il fosforico, di cui il periodico presenta il comportamento; difatti com'esso rispetto alla corrente, ed in acidimetria col metilorange, è monoatomico; e con la fenoltaleina biatomico (*). Anche le loro molecole quindi, contenendo più atomi d'idrogeno, poichè hanno addizionato stabilmente acqua, debbono avere struttura polimesociclica come quella dell'acido fosforico.

(*) Miolati e Mascetti, loc. cit., 132.

Fatti dunque apparentemente d'indole molto disparata ed appartenenti ai più svariati capitoli della chimica trovano completa, uniforme e semplice spiegazione in questa mia nuova ipotesi della mesoidria, ed alla stregua di pochi concetti fondamentali — i tre adottati nei singoli casi.

Abbiamo visto che anche in chimica inorganica si riscontrano numerosi nuclei mesoidrici tetragonali; sicchè possiamo dire in generale che il concetto della mesoidria va applicato ogni volta che si abbia una triade di elementi polivalenti qualunque, siano essi uguali tutti e tre, come nei diazoamidocomposti; o due soltanto: simmetricamente disposti, come negli acidi ossigenati, ovvero contigui, come negl'isodiazo; o tutti e tre diversi; purchè inoltre nelle formole strutturistiche, attualmente in uso, fra due di questi elementi polivalenti esistano un doppio o triplo legame ed un atomo d'idrogeno, che si faccia appartenere ad uno o all'altro dei due elementi polivalenti estremi.

E concluderò facendo notare che la mesoidria per tutto quanto ho esposto può considerarsi come il primo tentativo per avvicinare la meccanica atomica a quella celeste.

Chimica. — *Azione del solfuro ammonico sulle $\alpha\alpha$ -dicloroamidi e sulle α -chetoamidi.* Nota del prof. C. ULPANI e G. CHIEFFI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

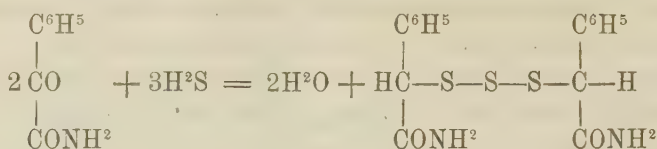
Uno di noi, in un lavoro eseguito in collaborazione col dott. Ciancarelli ⁽¹⁾, ha studiato l'azione dell' H^2S sugli acidi chetonici aromatici e sulle corrispondenti ammidi prendendo per punto di partenza l'acido benzoilformico e l'ammido benzoilformica, e ottenendo quali prodotti delle due reazioni l'acido tritiodifenilacetico (e da questo il tiofenilacetico e il ditiodifenilacetico) e la tritio-difenilacetammide.

Continuando in questa serie di studi e nella speranza di poter meglio delucidare l'andamento di queste reazioni, abbiamo voluto studiare l'azione dell'idrogeno solforato sulle $\alpha\alpha$ -dicloroamidi data anche l'analogia fra il gruppo — CO — e il gruppo — CCl^2 —.

Abbiamo scelto come primo termine delle nostre esperienze l'amide fenildicloracetica e questo per poter meglio paragonare i prodotti risultanti con quelli ottenuti dalla benzoilformammide: in seguito abbiamo esteso le nostre esperienze anche alla $\alpha\alpha$ -dicloroammido alifatiche (dicloroacetammide e α -dicloropropionammide).

(¹) Gazz. Chim. It., vol. 34 (1), pag. 161.

Come risulta dal lavoro precedentemente citato, le α -chetoammidi con l'idrogeno solforato danno le tritio-diammidi:



Le dicloroammidi invece con l'idrogeno solforato non reagiscono probabilmente a causa dell' HCl, che si produrrebbe nella reazione, ma reagiscono col solfuro ammonico. Con questo trattamento però non si formano le corrispondenti tritio-diammidi: R-S-S-S-R, ma per tutte e tre le dicloroammidi sperimentate, si origina un aggruppamento molecolare più complesso, in cui cinque atomi di zolfo si legano a quattro residui ammidici, al quale abbiamo creduto di dover assegnare il seguente tipo di struttura:



Per spiegare il meccanismo di questa reazione, abbiamo sottoposto all'azione del solfuro ammonico la benzoilformammide. Questa chetoammide, che con l' H²S dà la tritio-difenilacetammide, col solfuro ammonico ha dato il medesimo prodotto, che si ottiene dalla reazione della $\alpha\alpha$ -dicloro-fenilacetammide e solfuro ammonico, una sostanza, cioè, bianchissima, cristallizzata in tavolette rettangolari, fondente a 235°, la pentatio-tetrafenilacetammide. Non solamente: facendo agire l'ammoniaca sulla tritio-difenilacetammide si ottiene pure questa sostanza fondente a 235°.

Da queste esperienze si può concludere, che nella reazione col solfuro ammonico i due gruppi $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \\ | \end{array}$ e $\begin{array}{c} | \\ \text{CCl}^2 \\ | \end{array}$ si comportano ugualmente dando origine a un medesimo prodotto, e che i due componenti del solfuro ammonico agiscono con meccanismo perfettamente distinto: in un primo tempo l'idrogeno solforato produce l'aggruppamento tritio-diammidico R-S-S-S-R, e solo successivamente l'ammoniaca forma la molecola più complessa delle pentatio-tetrammidi.

Azione del solfuro ammonico sull' $\alpha\alpha$ -diclorofenilacetammide.

L'ammide fenildicloracetica non era finora stata preparata, perciò abbiamo pensato di ottenerla dall'etere etilico dell'acido fenildiclacetico (preparato

alla sua volta secondo il metodo di Claisen) ⁽¹⁾ facendolo reagire con ammoniaca alcoolica.

Dopo ventiquattro ore, diluendo la soluzione alcoolica con acqua, precipita una sostanza bianca cristallina. Essa è insolubile in acqua, solubilissima in alcool, etere, cloroformio, solubile solo a caldo in ligroina e benzolo dal quale l'abbiamo cristallizzata. Fonde a 111-112° e le analisi hanno dato i seguenti risultati:

Sostanza	N calcolato	N trovato
0,4939	6,8 %	6,7 %

Cloro			
Sostanza	Ag Cl	Cl trovato	Cl calcolato
0,4081	0,5753	34,9 %	34,8 %
0,3063	0,4319	34,93 %	34,8 %

C⁶H⁵
 C Cl² .
 CONH²

Non resta alcun dubbio dunque che la sostanza ottenuta è la

Per poter fare reagire il cloro con l' H²S, abbiamo sostituito questo con solfuro d'ammonio poichè, secondo il nostro concetto, mentre avrebbe rispettato il gruppo ammidico, avrebbe in pari tempo reagito con il cloro.

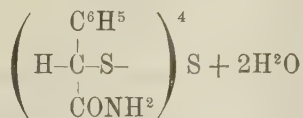
Difatti la C⁶H⁵ — C Cl² — CONH² fu sciolta in alcool e venne aggiunto a poco a poco e in varie volte del solfuro ammonico riscaldando il miscuglio a bagno-maria. La soluzione lasciata a sè, dopo un'ora circa comincia ad abbandonare una sostanza bianca polverulenta mista a dello zolfo. Filtrato e lavato con acqua questo precipitato, si è avuta una sostanza bianchissima che al microscopio appare cristallizzata in forma di tavolette rettangolari allungate isolate e variamente incrociate fra loro.

Essa è insolubile in alcool, etere, ed in quasi tutti i solventi organici, un poco solubile in acido acetico glaciale dal quale l'abbiamo potuto cristallizzare tenendola per parecchio tempo a ricadere e quindi filtrando, svaaporando un po' d'acido acetico e poi abbandonandola a sè stessa per qualche giorno.

Essa fonde a 235°.

Gli acidi anche a caldo non alterano il gruppo ammidico.

Determinate le principali proprietà, ne abbiamo fatto le analisi, ma da esso risulta che non si è ottenuta la tritio-difenilacetammide, come avevamo sperato, ma un composto di condensazione corrispondente alla formola



(1) Berich. 12, pag. 630.

gr. 0,1941 hanno dato gr. 0,3748 di CO^2 e gr. 0,0925 di H^2O
 gr. 0,2176 " " " 0,4196 " CO^2 e gr. 0,1060 di H^2O
 gr. 0,3360 " " " 0,5395 " BaSO^4
 gr. 0,4482 " " " 0,7192 " BaSO^4
 gr. 0,2250 " " cm^3 15,2N press. 758 t = 15

	Trovato %			Calcolato %
C	52,65	52,57	C	52,44
H	5,29	5,40	H	4,91
N	7,73		N	7,65
S	22,01	22,00	S	21,85

Secondo queste analisi ripetute più volte, specialmente per lo zolfo, non può ammettersi che un composto della formola grezza più sopra accennata, nella quale abbiamo 5 atomi di zolfo per 4 molecole d'ammidie fenilacetica.

Azione del solfuro ammonico sulla benzoilformammide.

Ottenuto il composto innanzi accennato così differente nella sua costituzione da quello che si ottiene dalla reazione fra H^2S e ammidie benzoilformica, abbiamo voluto studiare anche l'azione del solfuro ammonico su quest'ammidie chetonica.

Abbiamo sciolto la benzoilformammide in alcool e trattata con $\text{S}(\text{NH}^4)^2$ nello stesso modo precedentemente descritto.

Dopo circa un'ora precipita la medesima sostanza bianca cristallina, che purificata dall'acido acetico fonde a 235° ed è uguale per tutti i suoi caratteri e pel suo comportamento chimico alla sostanza già descritta.

Azione dell'ammoniaca sulla tritio-difenilacetammide.

Abbiamo sottoposta ad una corrente d'ammoniaca gassosa una soluzione alcoolica di tritio-difenilacetammide. Dopo qualche minuto il liquido assume una colorazione gialla ed incomincia a formarsi un precipitato cristallino che cresce fino a dare un rendimento quantitativo. Anche questa sostanza purificata dall'acido acetico fonde a 235° , ed è uguale per tutti i suoi comportamenti fisici e chimici al prodotto ottenuto con i due metodi già descritti.

Azione del solfuro ammonico sulla dicloracetammide.

Abbiamo voluto studiare il comportamento del $\text{S}(\text{NH}^4)^2$ con le α -diclorammidi della serie grassa scegliendo come punto di partenza la dicloracetammide. Fu messa a reagire la dicloracetammide con $\text{S}(\text{NH}^4)^2$ in un pallone a freddo. Dopo qualche minuto il liquido comincia a bollire fortemente, mentre la dicloracetammide va mano mano sciogliendosi.

Il liquido giallo rossastro risultante dalla reazione venne svaporato a bagno-maria per scacciare l'eccesso di solfuro ammonico e portato quasi a secchezza. Resta in definitiva zolfo, cloruro ammonico e una sostanza bianca polverulenta. Il residuo venne purificato prima dall'acqua, nella quale detta sostanza è solubile a caldo. Dalla soluzione acquosa raffreddata cristallizza il prodotto che viene poi ricristallizzato dall'alcool a caldo. Esso fonde a 146-148° e le analisi confermano anche per esso la formula $\left(\begin{smallmatrix} \text{H}^2\text{-C-S} \\ | \\ \text{CONH}^2 \end{smallmatrix} \right)_4 \text{S}$.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

gr. 0,3510 di sostanza diedero gr. 1,0507 di BaSO_4
 gr. 0,3360 " " " " 0,9912 di BaSO_4
 gr. 0,3298 " " " " 0,3002 di CO_2 e gr. 0,2115 di H_2O
 gr. 0,3162 " " " " 0,2863 di CO_2 e gr. 0,1261 di H_2O
 gr. 0,2570 diedero cm^3 31,1 di N-P. 759,55 -t-9°.

	Trovato %		Calcolato %
H	4,4	4,4	4,3
C	24,4	24,6	24,48
S	40,9	40,6	40,8
N	14,52		14,28

Azione del solfuro ammonico sulla α -dicloropropionammide.

Come per l'ammide dicloracetica ho trattato l'ammide α -dicloropropionica con $\text{S}(\text{NH}_4)^2$. Per questo composto però la reazione non avviene spontaneamente come per quello precedente, ma bisogna aiutarla scaldando il miscuglio a bagno-maria. La dicloropropionammide si scioglie, e il liquido svaporato lascia anche in questo caso insieme allo zolfo ed al ClNH_4 una sostanza bianca che è stata cristallizzata parecchie volte dall'acqua e dall'alcool. Come le precedenti sostanze ottenute, anche questa appare al microscopio in forma di tavolette rettangolari; fonde a 187-188° e le analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,2270 di sostanza hanno dato gr. 0,5839 di BaSO_4
 gr. 0,2574 " " " " " 0,6700 di BaSO_4
 gr. 0,1577 " " " " cm^3 16,8 di N-P 761,65 t = 15°
 gr. 0,1612 " " " " cm^3 17,4 di N-P 759,9-t = 8°,2

	Trovato %		Calcolato %
S	35,15	35,6	35,5
N	12,79	12,80	12,5

Azione della potassa sull'ammide pentatietetrafenilacetica.

Facendo reagire a caldo su questa ammidè spappolata in acqua una quantità calcolata di KOH, in modo che ad una molecola di essa ne corrispondono sei di KOH, essa si scioglie e per aggiunta di HCl si ha pure svolgimento di H^2S e formazione di un olio simile al tiofenilacetico. Dà anch'esso con cloruro ferrico la caratteristica colorazione bleu. Seguendo un procedimento simile a quello usato altra volta da uno di noi pel tiofenilacetico (¹) si ottiene un prodotto cristallizzato, il quale poco dopo tempo si vede comparire nella soluzione stessa. È abbastanza solubile in acido acetico, meno in etere ed insolubile in acqua. Fonde a 215° e al microscopio appare sotto forma di cristallini rettangolari allungati.

Le analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,1914 di sostanza hanno dato gr. 0,3692 di CO^2 e gr. 0,0923 di H^2O
gr. 0,4412 " " " " " 0,5797 di $BaSO^4$

	Trovato %	Calcolato % per $C^{10}H^{14}O^4S^2H^2O$
C	52,61	52,46
H	5,2	4,9
S	18,4	17,46

Azione della KOH sulla pentatio-tetraglicolammide.

Allo stesso modo abbiamo fatto reagire su questo composto la KOH calcolata 6 di KOH per una di ammidè. Questa si scioglie a caldo dando un liquido giallo che acidificato con HCl sviluppa H^2S . Il liquido acido viene estratto con etere, il quale distillato lascia una sostanza oleosa gialla con odore caratteristico di tiocomposto solubile in acqua. La soluzione acquosa riduce il cloruro ferrico; perciò abbiamo sciolto tutto l'olio in acqua, trattata la soluzione col $FeCl^3$, acidificata con HCl ed estratta con etere. L'etere svaporato ha lasciato un residuo cristallino che ricristallizzato dal benzolo fonde a 100° e riconosciuto per le sue proprietà fisiche e chimiche per l'acido ditiodiglicolico: $C^4H^6O^4S^2$.

Azione della KOH sull'ammide pentatietetrapropionica.

Nelle identiche condizioni del precedente è stato anche questo composto trattato con la KOH. Il prodotto ultimo della reazione è stato anche qui un olio giallo solubile in acqua e che ossidato con cloruro ferrico dà l'acido ditiodilattico $C^6H^{10}O^4S^2$.

(¹) Gazz. Chim. Ital., vol. 34 (1), pag. 168.

Chimica. — *Metodo rapido per la determinazione dell'acido citrico nell'agro di limone* (¹). Nota del prof. C. ULPIANI e A. PARROZZANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Essendo di grandissima importanza per il commercio dell'agro di limone il poter conoscere in breve tempo e con la massima esattezza il contenuto reale in acido citrico, noi abbiamo stabilito un metodo rapido e preciso per la determinazione dell'acido citrico nell'agro.

Il metodo è basato sul fatto che una soluzione di acido citrico, contenente cloruro di calcio, precipita per aggiunta di soda, *a freddo* quando tutta l'acidità è saturata, *a caldo* quando ne è saturata un terzo.

Perciò la differenza fra il numero dei cm.³ di soda necessari, perchè incominci la precipitazione a freddo ed il numero dei cm.³ necessari, perchè incominci la precipitazione a caldo, indica i $\frac{2}{3}$ dell'acido citrico contenuto nella soluzione.

La determinazione negli agri cotti si esegue così:

1° In un volume noto di agro si determina approssimativamente con Na OH normale l'acidità totale.

2° In pallone tarato da cc. 200 si versano cc. 50 di agro cotto, si satura con Na OH N circa un decimo dell'acidità totale (così precipitano dopo l'ebollizione l'acido tartarico e l'acido assalico, che costituiscono al massimo $\frac{1}{10}$ dell'acidità totale degli agri); si aggiungono circa grammi 17 di CaCl₂ e grammi 5 di carbone animale, si fa bollire, si raffredda, si porta a segno e si filtra; nel filtrato si fanno le due prove:

Prova a freddo: A cc. 50 del filtrato si aggiunge mediante buretta Na OH normale; fin dalle prime gocce si ha un precipitato che, agitando, sparisce; si continua ad aggiungere soda, agitando sempre, finchè si ha un leggero intorbidamento permanente del liquido. Per ottenere questo intorbidamento basta una sola goccia di soda, in eccesso a quella necessaria per la saturazione dell'acidità totale del liquido in esame. Si nota il numero dei cc. necessari. Siano cc. A.

Prova a caldo: cc. 50 del filtrato si fanno bollire, e mentre bolle e si agita, si aggiunge soda normale goccia a goccia: il precipitato che si forma sparisce finchè non è saturata un terzo dell'acidità. A questo punto il precipitato comincia a formarsi e non si scioglie più. Anche in questa prova una sola goccia di soda in più della quantità necessaria a saturare il

(¹) Lavoro eseguito nella R. Stazione Agraria di Roma.

terzo dell'acidità dà un precipitato visibilissimo, specialmente se si lascia per qualche momento depositare al fondo della bevuta ⁽¹⁾.

Si nota il numero dei cm.³ necessari per avere questo precipitato. Siano cm.³ B.

A-B rappresenta il numero dei cm.³ di soda normale, corrispondente ai due terzi di acido citrico contenuto nella soluzione provata (cm.³ 50); ovvero corrisponde alla quantità di acido citrico contenuta nello stesso numero (A-B) di cm.³ di soluzione normale di acido citrico.

Allora $\frac{(A - B) 0,07}{2}$ ⁽²⁾. 3 dà la quantità di acido citrico totale in cc. 50 della soluzione. Con un semplice calcolo si sa la quantità di acido citrico in cc. 100 di agro.

Con questo metodo la determinazione di acido citrico richiede al massimo mezz'ora.

Il metodo è stato applicato, in confronto col metodo ufficiale ⁽³⁾:

1° A soluzioni di acido citrico note.

2° A soluzioni di acido citrico con citrati alcalini, con acido ossalico, tartarico e rispettivi sali.

3° A soluzioni come nel n. 2 più acidi minerali (cloridrico, nitrico e solforico).

4° A campioni di agro cotto proveniente da diverse fabbriche.

Con queste prove si è constatato, che nel primo caso tanto il metodo ufficiale che il metodo proposto danno la quantità esatta di acido citrico contenuto nella soluzione; nelle altre due prove si è osservato che il metodo ufficiale dà sempre percentuali di acido citrico superiore alla reale, perchè con tale metodo vengono calcolati come acido citrico anche gli altri acidi ossalico, tartarico, malico ecc. sempre presenti nell'agro cotto. Col metodo proposto si ha invece solo e tutto l'acido citrico totale, somma dell'acido libero e del combinato.

I due precipitati che si ottengono nelle due prove a caldo ed a freddo, sono in corso di studio.

⁽¹⁾ In questa prova è indispensabile, fare prima un saggio con l'approssimazione di un cm.³, facendo bollire il liquido per due o tre minuti per ogni cm.³ che si aggiunge; poi, ripetere la prova, con l'avvertenza di far bollire per due o tre minuti il liquido, per ogni goccia che si aggiunge, verso il termine della reazione.

⁽²⁾ 0,07 è uguale ai grammi di acido nitrico contenuto in 1 cm.³ di soluzione di acido citrico normale.

⁽³⁾ Metodo ufficiale: Si satura con Na OH un volume noto di agro, si svapora, si incenerisce, si titola l'alcalinità con H₂ SO₄ N. Il numero dei cm.³ di H₂ SO₄ usati, dà l'acidità totale dell'agro, che si calcola come acido citrico totale.

Fisiologia. — *Sulla Fisiologia della Respirazione. II. Della tonicità dei muscoli respiratori.* Nota di V. DUCCESCHI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Dalle tre forme per le quali si manifesta a noi l'attività funzionale dei centri del respiro, e cioè il *ritmo* delle respirazioni, l'*ampiezza* loro e lo stato di *tonicità* della muscolatura toracica e del diaframma, quest'ultima è la meno nota; la scarsezza delle nostre cognizioni a suo riguardo risente in parte della oscurità che ancora domina sulle manifestazioni del tono nei muscoli scheletrici. Ho creduto perciò degno di essere registrato un fenomeno riguardante la tonicità dei muscoli del respiro, che mi avvenne di osservare recentemente. Come per altre ricerche sulla innervazione respiratoria, anche per questa ci apparisce forse maggiore l'interesse suo come contributo alle nostre conoscenze sulle attività funzionali dei centri nervosi, che non per ciò che si riferisce ai fenomeni del respiro. Le manifestazioni del ritmo e della intensità degli atti respiratori ci si mostrano ricollegate più direttamente alla finalità della funzione di cui sono strumento, di quello che ciò appaia per lo stato di tonicità dei muscoli che partecipano a quella funzione. Questo è dovuto a che noi vediamo raramente entrare in azione, in condizioni normali, i fenomeni del tono dell'apparato respiratorio, forse anche perchè non sono sempre adeguati a raccoglierne le manifestazioni i mezzi in uso per registrare i moti respiratori. Ma un'altra ragione della minore importanza per la funzione respiratoria che noi siamo inclinati ad attribuire allo stato di tonicità dei muscoli del respiro, sta forse anche nel non aver rivolto ancora la patologia la sua attenzione a questa manifestazione dell'attività funzionale dei centri respiratori, la quale ha indubbiamente una parte tutt'altro che trascurabile in molti fatti morbosi che hanno sede nell'apparato del respiro ma che sfugge facilmente all'indagine clinica.

Premetto alla esposizione delle mie ricerche un breve cenno sullo stato attuale delle nostre conoscenze intorno alla tonicità dei muscoli del respiro.

Le oscillazioni nella tonicità dei muscoli respiratori furono descritte per la prima volta del 1885 dal Mosso ⁽¹⁾ che le osservò nel coniglio avvelenato con piridina e nell'uomo durante il sonno. Tali oscillazioni comparivano spontaneamente e si collegavano spesso col fenomeno della respirazione periodica; in questo caso la diminuzione nella tonicità dei muscoli coincideva con un abbassamento nella forza dei movimenti del respiro. Ma il Mosso vide che le oscillazioni del tono potevano presentarsi anche restando inal-

⁽¹⁾ Mosso A., *La respirazione periodica e la respirazione superflua o di lusso.* Memorie della R. Accad. dei Lincei. Classe di scienze fis. ecc., ser. 4^a, vol. I, 1884-85, pag. 457.

terato il ritmo del respiro ed erano indipendenti dalle oscillazioni nella attività del centro vasomotorio.

Pochi anni dopo (1890) l'Aducco ⁽¹⁾ nelle sue ricerche sui centri respiratori, osservò spesso sui cani col bulbo cocainizzato le oscillazioni toniche dei muscoli respiratori ed in specie di quelli del torace. Egli constatò un fatto importante per le sue conseguenze dottrinali, e cioè che durante la paralisi bulbare da cocaina, nella completa assenza dei movimenti respiratori spontanei, vi possono essere dei cambiamenti nel tono dei muscoli del respiro. Tali oscillazioni del tono cessano completamente nell'asfissia avanzata.

Il Mosso ⁽²⁾ ritornò parecchi anni più tardi (1903) ad occuparsi dello stesso argomento e vide le oscillazioni nella tonicità del torace e del diaframma nel coniglio normale, sveglio e non fissato sull'apparecchio di contenzione; quelle variazioni non coincidevano con i cambiamenti nel volume dei vasi sanguigni dell'orecchio. Le oscillazioni della tonicità si ritrovano più forti del coniglio addormentato non troppo profondamente con cloralio; quando il sonno è molto profondo, scompaiono. Anche l'uomo normale, sveglio, presenta quel fenomeno tanto nei muscoli del torace quanto nel diaframma; in queste due parti le modificazioni del tono decorrono ordinariamente, ma non sempre, in modo parallelo.

Le stimolazioni cutanee (raffreddamento) cagionano nell'uomo delle variazioni considerevoli (e non parallele) nella tonicità della muscolatura toracica e del diaframma. Inalando un miscuglio gassoso ricco di anidride carbonica (20 %) comparisce nell'uomo un tetano inspiratorio, seguito talvolta da un abbassamento del tono. Anche se si trattiene o si ostacola il respiro, avviene un aumento di tonicità del torace e del diaframma.

La stanchezza produce nell'uomo una diminuzione di tonicità dei muscoli respiratori. Anche il Mosso ha veduto che vi possono essere dei cambiamenti nel tono di quei muscoli nell'assenza dei movimenti respiratori spontanei.

In ulteriori ricerche ⁽³⁾ il Mosso notò che la tonicità del torace, ma più ancora quella del diaframma, diminuiscono per breve tempo durante l'apnea.

Egli stabili poi, con nuovi fatti, l'indipendenza dello stato di tonicità dei muscoli respiratori dal ritmo e dalla intensità delle respirazioni.

Le oscillazioni nella tonicità della muscolatura dell'apparato respiratorio non rappresentano che periodi di maggiore o minore attività di una parte dei centri del respiro.

La prontezza con cui si modifica la tonicità per gli eccitamenti esterni, fa ritenere quella come la prima manifestazione (in ordine al tempo) della modificata influenza del centro respiratorio sui muscoli che ne dipendono. Per il Mosso l'origine dei fenomeni di tonicità dei muscoli del respiro risiede piuttosto nel midollo allungato.

Il fenomeno da me osservato, e che ora descriverò brevemente, consiste in ciò che dopo la doppia vagotomia più non si riesce a produrre nel cane le modificazioni riflesse nella tonicità dei muscoli respiratori. Le oscillazioni della tonicità del torace e del diaframma possono dividersi: a) in automa-

(1) Aducco V., *Sur l'existence et la nature du centre respiratoire bulbaire*. Archives ital. de biol. XIII, 1891, pag. 116.

(2) Mosso A., *I movimenti respiratorii del torace e del diaframma*. Memorie della R. Accad. delle Scienze, Torino, Sez. II, tom. LIII, 1903, pag. 397.

(3) Mosso A., *La fisiologia dell'apnea studiata nell'uomo*. Memorie della R. Accad. delle Scienze, Torino, Sez. II, tom. LIII, 1903, pag. 367; *La respirazione periodica quale si produce nell'uomo sulle Alpi*, ibid. vol. LV, 1905, pag. 57.

ticne o spontanee, che si presentano senza una cagione esterna apprezzabile, e: b) in riflesse, dovute cioè ad eccitamenti esterni e che si possono provocare artificialmente tanto nell'uomo che negli animali. Nel cane, nelle comuni circostanze di osservazione e di esperimento, le oscillazioni automatiche della tonicità dei muscoli respiratori sono rare ad osservarsi, od almeno non sono così evidenti come p. es. nel coniglio. Ma si ottengono però facilmente le modificazioni riflesse con gli eccitamenti periferici i più svariati, ed in special modo con la stimolazione meccanica od elettrica dei tronchi nervosi.

Preparato in un cane, sotto la narcosi cloroformica, un ramo del plesso cervicale o brachiale, oppure il nervo crurale, si lascia risvegliare quasi completamente l'animale dalla narcosi e quindi si stimola con una corrente faradica di lieve intensità il tronco nervoso; se contemporaneamente si registra la curva dei movimenti respiratori del torace con un comune pneumografo (io mi servivo di un doppio tamburo del Marey applicato sulla parte media del torace) allora si osserva di solito un sollevamento ben marcato nella ascissa dei moti respiratori, ossia una dilatazione del torace, che è transitoria e che varia nella sua forma in special modo in relazione con il grado dello stimolo. Anche il ritmo e la intensità delle respirazioni si modificano nello stesso tempo nei modi ben noti, come vedremo meglio fra breve. Eccitamenti elettrici debolissimi cagionano un sollevamento lento e poco marcato dell'ascissa ed i caratteri delle singole respirazioni si modificano pochissimo. Le stimolazioni più forti, e così pure il pinzettamento, la legatura o lo stiramento del tronco nervoso, cagionano di solito una dilatazione improvvisa e considerevole del torace (fig. 1) l'animale trasalisce, sussulta e le respirazioni divengono assai più ampie mentre la loro frequenza od aumenta in un primo tempo per poi dar luogo ad una rarefazione più o meno marcata, o quest'ultima si presenta fin da principio. Cessato lo stimolo, ma anche prima, il torace ritorna lentamente allo stato iniziale di tonicità; però talvolta l'ampliamento del torace è seguito da un restringimento transitorio oltre il grado primitivo. In questa ricerca bisogna evitare i forti stimoli che determinano delle reazioni generali, ciò che disturba la registrazione dei fenomeni respiratori.

Questo è il risultato più frequente ad ottenersi quando si stimolino i tronchi nervosi scoperti; ma per riguardo alla tonicità dei muscoli toracici si hanno talvolta delle eccezioni rappresentate o dalla mancanza di ampliamento del torace o dalla comparsa di un transitorio restringimento di esso. La mia ricerca si è limitata, per quello che riguarda gli effetti della doppia vagotomia dei quali fra breve mi occuperò, ai casi in cui si ottenne come reazione la dilatazione toracica. Si noti che le eccezioni rappresentano un modo tutto individuale di comportarsi del sistema nervoso; nei cani, in cui agli stimoli periferici segue il sollevamento del tono dei muscoli respiratori toracici, si ottiene costantemente questa reazione, mentre nei pochi casi, in

cui il tono si comporta diversamente, manca di regola la dilatazione riflessa del torace.

Ancora una osservazione da fare. Accennando a questi risultati, io ho a bella posta parlato di dilatazione e restringimento del torace, di innalzamenti ed abbassamenti nella ascissa della curva respiratoria, senza usare i termini « aumento » e « diminuzione » del tono, perchè in molte circostanze è difficile il giudicare, dal semplice aspetto momentaneo del tracciato, se una dilatazione od un restringimento del torace sono cagionati rispettivamente

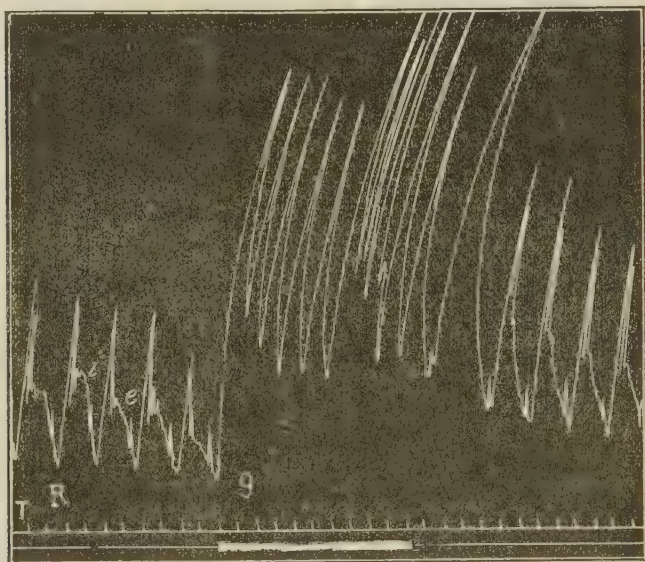


FIG. 1. — R, Curva dei movimenti toracici nel cane; *i*, inspirazione, *e* espirazione. In 9 si stimola il nervo crurale di sinistra con una corrente faradica; elevazione di tonicità dei muscoli del torace; T, tempo, di cui ogni divisione è uguale ad 1".

da una accresciuta tonicità dei muscoli inspiratori o da un rilasciamento dei muscoli espiratori in precedenza ipertonici e viceversa. Solo caso per caso e quando si abbia una esatta conoscenza delle condizioni di tonicità del torace che precedettero una data reazione, si potrà giudicare di qual natura sia il cambiamento in corso nella tonicità del torace.

Una speciale menzione merita il comportamento del frenico. La lègatura, ed in minor grado la sezione, di questo nervo cagiona una rapida, considerevole ed abbastanza duratura dilatazione del torace; serva come esempio la fig. 2. Nello stesso tempo le respirazioni si fanno di solito molto più ampie ed alquanto più rare. Io credetti dapprima che la diminuita tensione della porzione corrispondente del polmone, dovuta alla paralisi di una metà del diaframma, determinasse in via riflessa (per la via del vago) l'aumento di

volume del torace. Ma osservai ben presto che facendo una seconda ed una terza legatura sul tratto centrale del nervo, si riproduceva il fenomeno. Ciò mi convinse che si trattava di una modificazione riflessa della tonicità dei muscoli respiratori toracici, dovuta alla stimolazione delle fibre afferenti del frenico. Effetti simili si hanno elettrizzando il moncone centrale di quel nervo, ma meno evidenti e costanti per la difficoltà di evitare diffusioni di stimolo ai tronchi nervosi vicini.

Fu per il frenico che io osservai per la prima volta come dopo la sezione dei due tronchi vago-simpatici, il taglio e la legatura di esso non cagionavano più la dilatazione del torace. Si ottenevano invece solo delle modificazioni nel ritmo e

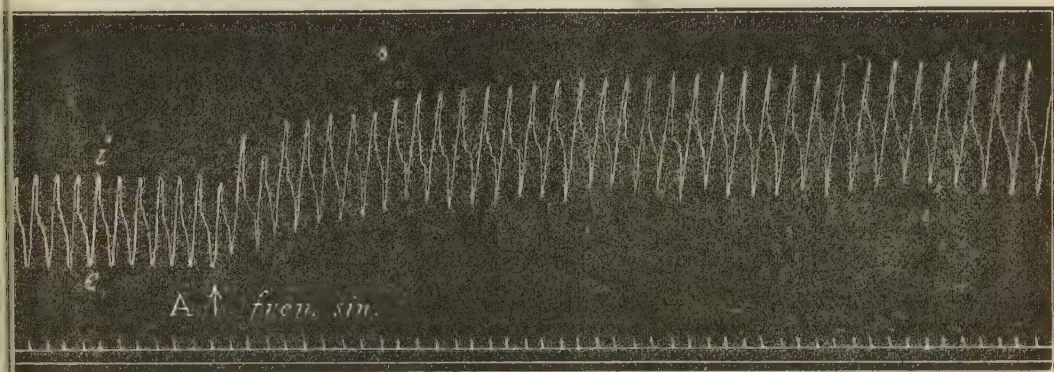


FIG. 2. — Curva dei movimenti toracici nel cane; *i*, inspirazione, *e*, espirazione. In A si lega il frenico sinistro; elevazione nella tonicità dei muscoli del torace. Le divisioni del tempo come nella fig. 1.

nella forza delle respirazioni molto simili a quelle prima osservate; talora si aveva anche un aumento nella frequenza. Mi avvidi dopo poco che lo stesso fatto si verificava anche per la stimolazione di altri nervi misti dopo la doppia vagotomia; si osservavano le modificazioni riflesse nel ritmo e nella intensità delle respirazioni (l'aumento di frequenza e di ampiezza sono la reazione predominante) ma le variazioni riflesse della tonicità nel torace più non si ottenevano. Sperimentai anche in questo caso sui tronchi misti del plesso cervicale e brachiale e sul nervo crurale, servendomi di stimolazioni meccaniche ed elettriche (faradizzazione) ma il risultato fu sempre identico.

Nell'eseguire queste indagini è consigliabile di far trascorrere un certo tempo dal momento della sezione dei vaghi, che fu sempre eseguita sotto la narcosi cloroformica; anche se si attende alcune ore gli effetti non variano, ma il respiro dell'animale è più tranquillo ed i risultati sono più evidenti. Ciò dimostra inoltre che non si tratta di un effetto transitorio, successivo al trauma dalla doppia vagotomia.

Le figure 3 e 4 forniscono un esempio degli effetti della stimolazione dei nervi frenico e del crurale dopo la sezione dei tronchi vago-simpatici. In questo caso manca la dilatazione riflessa del torace.

Come si comporti nelle condizioni ora ricordate la tonicità del diaframma le mie ricerche non permettono di deciderlo; l'applicazione di un frenografo due volte sullo stesso animale a distanza di qualche ora, avrebbe complicato l'esperimento in modo da render difficile qualsiasi deduzione teorica.

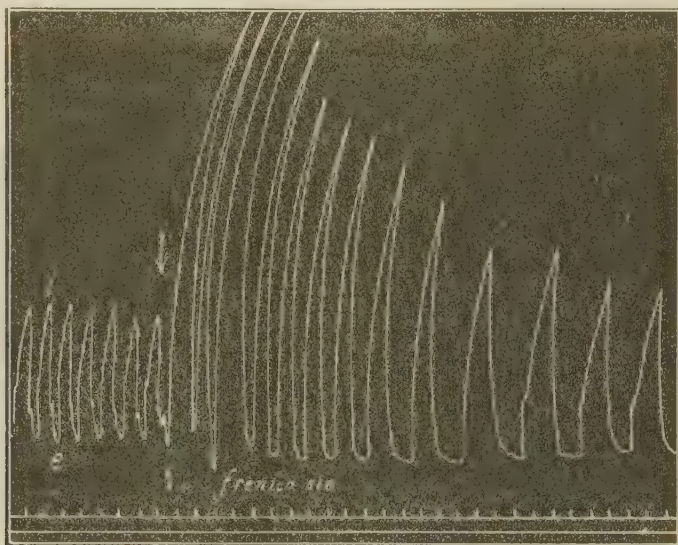


FIG. 3. — Curva dei moti toracici nel cane; *i*, *e*, come nella fig. precedente. In 1 si lega il frenico sinistro. Si erano precedentemente sezionati i due vaghi e manca l'elevazione del tono.

Se la sezione dei vaghi eserciti qualche influenza sulle oscillazioni automatiche, spontanee, della tonicità dei muscoli respiratori, non è possibile il deciderlo nel cane, dove esse sono assai rare a sorprendere.

La doppia vagotomia determina adunque nei centri respiratori del cane l'incapacità di reagire agli stimoli esterni con delle modificazioni nello stato di tonicità dei muscoli, la cui funzione è subordinata all'attività di quei centri. L'interpretazione di questo fenomeno non è facile. Nell'Istituto Fisiologico di Roma si è veduto recentemente che la sezione dei vaghi abolisce la dilatazione acuta del torace che segue alla penetrazione dell'acqua nelle vie respiratorie ⁽¹⁾, ma ciò non avrebbe fatto certamente supporre che dopo quell'ope-

(1) Cenciariini A. M., *Sulla dilatazione acuta del torace negli annegati*. Archivio di farmacologia speriment. anno 1906, fasc. 8.

sezione di questi nervi, i polmoni sono divenuti anestetici ed i centri nervosi non hanno più la nozione dello stato di tensione media che domina in quegli organi, può essere che manchi allora una delle condizioni perchè si abbiano delle oscillazioni riflesse di quello stato, ossia perchè si producano le variazioni di tonicità dei muscoli respiratori. Per la muscolatura degli arti sono le radici posteriori che regolano la tonicità; per la muscolatura dell'apparato respiratorio una parte non indifferente in tal regolazione deve spettare alle fibre sensitive del polmone. Non vi è da meravigliarsi quindi se la sezione dei vaghi apporta delle gravi alterazioni nelle capacità toniche dei centri respiratori; se non si ha la perdita della tonicità (che dipende per la sua semplice persistenza dalle radici posteriori delle paia spinali che danno fibre all'apparato respiratorio), è abolita invece la capacità nei centri respiratori di modificare le condizioni del tono in via riflessa.

Fisiologia. — *Esiste un rapporto fra la reazione vera e la reazione potenziale del sangue alla pressione normale e nell'aria rarefatta?* ⁽¹⁾. Nota del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI, presentata dal S ocio A. Mosso.

II.

In una Nota ⁽²⁾ precedente abbiamo studiato l'alcalinità vera e l'alcalinità potenziale del sangue alla pressione normale e nell'aria rarefatta, dai risultati ottenuti abbiamo concluso che sia l'una che l'altra diminuiscono durante la rarefazione.

Nella presente Nota mi sono proposto di esaminare se le modificazioni che avvengono nell'alcalinità vera corrispondono a quelle che si osservano nell'alcalinità potenziale. I valori dell'alcalescenza vera che abbiamo trovati col metodo elettrometrico, sono espressi in C_H , mentre i valori dell'alcalescenza potenziale, determinati col metodo titolimetrico, sono espressi in mm.gr. di Na OH, per poterli confrontare ho dovuto calcolare per gli uni e per gli altri i corrispondenti valori in C_{OH} .

I valori in C_{OH} che corrispondono ai valori in C_H si trovano coll'equazione

$$C_H \cdot C_{OH} = (0,8)^2 \times 10^{-14}$$

I valori in C_{OH} che corrispondono ai valori espressi in mm.gr. di Na OH si ricavano dall'equazione

$$C_{OH} = \frac{a}{40}$$

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia di Torino, diretto dal prof. A. Mosso.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, pag. 474.

in cui α è l'alcalinità del sangue espressa in gr. e 40 il peso molecolare dell'idrato sodico.

I valori calcolati colla prima formola (tabella I), ci indicano la concentrazione degli OH ioni dissociati; quelli che si trovano colla seconda formola (tabella II), ci indicano la concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati.

I TABELLA.

Alcalescenza espressa in concentrazione di $\text{OH}^- \cdot 10^{-7}$ dissociati.					
Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta 451-437 mm. Hg.	Aria rarefatta 191-222 mm. Hg.		Pressione normale 1-2 ore dopo la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1 ^a	$1,317 \cdot 10^{-7}$	$1,292 \cdot 10^{-7}$	$1,251 \cdot 10^{-7}$	—	—
2 ^a	0,868 "	1,033 "	0,782 "	—	$0,720 \cdot 10^{-7}$
3 ^a	2,785 "	—	1,760 "	—	1,631 "
4 ^a	0,960 "	—	1,060 "	—	—
5 ^a	0,898 "	0,804 "	0,651 "	—	0,809 "
6 ^a	1,335 "	—	1,122 "	$1,303 \cdot 10^{-7}$	0,965 "
7 ^a	1,944 "	—	1,459 "	1,606 "	0,850 "
8 ^a	2,598 "	—	1,669 "	3,238 "	2,548 "

II TABELLA.

Alcalescenza espressa in concentrazione $\text{OH}^- \cdot 10^{-2}$ dissociati e non dissociati.					
Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta 451-437 mm.	Aria rarefatta 191-222 mm.		Pressione normale 1-2 ore dopo la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1 ^a	$6,025 \cdot 10^{-2}$	$5,425 \cdot 10^{-2}$	$5,275 \cdot 10^{-2}$	—	—
2 ^a	8,500 "	8,250 "	7,000 "	—	$7,875 \cdot 10^{-2}$
3 ^a	8,750 "	—	6,750 "	—	6,225 "
4 ^a	5,825 "	—	5,400 "	—	—
5 ^a	8,775 "	7,125 "	6,675 "	—	7,875 "
6 ^a	7,075 "	—	5,675 "	$6,025 \cdot 10^{-2}$	6,200 "
7 ^a	7,825 "	—	6,725 "	7,475 "	7,025 "
8 ^a	6,350 "	—	5,275 "	7,075 "	6,500 "

Ora il rapporto x che esiste fra C_{OH} ioni dissociati e C_{OH} dissociati e non dissociati, ci è espresso da quest'altra equazione

$$x = \frac{100 m}{m + n}$$

in cui m è il valore della concentrazione degli OH ioni dissociati (tab. I), $m + n$ il valore della concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati (tabella II). I valori di x sono riportati nella tabella III.

III TABELLA.

Rapporto centesimale fra la concentrazione degli OH ioni dissociati (tab. I) e la concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati (tab. II).					
Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta 451-437 mm.	Aria rarefatta 191-222 mm.		Pressione normale 1-2 ore dopo la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1 ^a	21858 . 10 ⁻⁴	23816 . 10 ⁻⁴	23715 . 10 ⁻⁴	—	—
2 ^a	10216 "	12521 "	11180 "	—	09155 . 10 ⁻⁴
3 ^a	31828 "	"	26074 "	—	26201 "
4 ^a	16484 "	"	19630 "	—	—
5 ^a	10241 "	11284 "	09757 "	—	10273 "
6 ^a	18869 "	—	19771 "	21626 . 10 ⁻⁴	15565 "
7 ^a	24844 "	—	21695 "	21485 "	12100 "
8 ^a	40913 "	—	31640 "	45767 "	39200 "

Evidentemente se per effetto della rarefazione dell'aria la concentrazione degli OH ioni dissociati diminuisce nella stessa proporzione della concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati, il rapporto centesimale deve rimanere costante: al contrario se la concentrazione degli OH ioni dissociati diminuisce in proporzione meno della concentrazione complessiva degli OH ioni dissociati e non dissociati, il rapporto centesimale deve aumentare.

Nella tabella III noi vediamo che passando dalla pressione normale all'aria rarefatta, con una pressione di 450-437 mm. di Hg, il rapporto centesimale aumenta costantemente, benchè in modo leggero; la diminuzione dell'alcalinità determinata, col metodo titolimetrico, è perciò maggiore di quella determinata col metodo elettrometrico.

Passando dalla pressione normale nell'aria molto rarefatta, con una pressione di soli 122-191 mm. di Hg., il rapporto talora aumenta [esper. 1^a, 2^a, 4^a, 6^a], talora diminuisce [esper. 3^a, 5^a, 7^a, 8^a]. Queste oscillazioni molto probabilmente sono dovute ad errori dei due metodi titolimetrico e elettrometrico, e noi possiamo ritenere che in complesso *durante la forte rarefazione dell'aria, il rapporto fra la concentrazione degli OH ioni dissociati del sangue e la concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati rimane quasi costante.* In altre parole si può dire che, *le stesse modificazioni che si osservano nell'alcalinità vera, si hanno anche nell'alcalinità potenziale.*

Come conclusione più generale dai risultati delle nostre esperienze si può dire che *il metodo titolimetrico se non può servire nelle determinazioni della reazione vera di un liquido, può indicarci abbastanza bene le modificazioni che avvengono nella reazione di questo liquido.*

V. C.